

**Kernresonanzuntersuchungen zur
schnellen Diffusion
in ausgewählten III-V-Halbleitern**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Boris Tasche
aus Hagen

Bochum 1987

KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN ZUR SCHNELLEN DIFFUSION

IN AUSGEWÄHLTEN III-V-HALBLEITERN

Dissertation

**zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum**

von

Boris Tasche

aus Hagen

Bochum 1987

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität-Bochum in der Zeit von Oktober 1984 bis Juni 1987.

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich herzlich für die Förderung meiner Arbeit, sein ständiges Interesse und die langen, anregenden Gespräche.

Herrn Prof. Dr. O. Kanert (Lehrstuhl für Experimentalphysik III der Universität Dortmund) danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I bedanke ich mich für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Diese Arbeit wurde von "Fonds der chemischen Industrie" unterstützt.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1987

Vorsitzender:	Prof. Dr. W. Kutzelnigg
1. Gutachter:	Prof. Dr. H. Richterling
2. Gutachter:	Prof. Dr. O. Kanert
3. Prüfer:	Prof. Dr. H. Sabrowsky

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Zielsetzung dieser Arbeit	7
3. Theorie der kernmagnetischen Resonanz im Festkörper	13
3.1. Einführung	13
3.1.1. Allgemeine Grundlagen	13
3.1.2. Spinsystem-Gitter-Wechselwirkungen	15
3.1.3. Thermodynamische Beschreibung der Relaxation	19
3.2. Wechselwirkungen im starren Gitter	22
3.2.1. Statische Linienbreite und transversale Relaxation	22
3.2.2. Statische Quadrupolwechselwirkungen	28
3.3. Kernspin-Gitter-Relaxation	39
3.3.1. Bestimmung der Relaxationszeit	39
3.3.2. Relaxation über Quadrupol-Wechselwirkungen	40
3.3.3. Relaxation durch Gitterschwingungen	44
3.3.4. Relaxation durch die Diffusion von Fremdteilchen	48
3.3.5. Dynamische Quadrupol-Wechselwirkungen in Anwesenheit statischer Quadrupoleffekte	54
3.3.5.1. Problemstellung	54
3.3.5.2. Ein Modell für das Relaxationsverhalten	60

4. Messung und Auswertung	68
4.1. Der freie Induktionsabfall	68
4.1.1. Experimentelle Anordnung	68
4.1.2. Problematische Messungen	71
4.2. Auswertung	75
4.2.1. T_1 -Bestimmung	75
4.2.2. Bestimmung der Sprungfrequenzen	77
5. Substanzeigenschaften und Probenvorbereitung	80
5.1. Struktur, Bindung und chemisches Verhalten der III-V-Halbleiter	80
5.2. Vorbereitung der reinen Proben	85
5.3. Herstellung der Dotierungen	90
6. Messungen an reinen Proben	95
6.1. Untersuchungen der Linienbreite	95
6.2. T_1 -Messungen in reinen III-V-Halbleitern	100
7. Messungen an dotierten Proben	108
7.1. Dotierungen ohne Einfluß auf die Relaxation	109
7.1.1. GaP mit Gold	109
7.1.2. GaAs mit verschiedenen Zusätzen	110
7.1.3. InP mit Silber	113
7.1.4. InAs mit Nickel	115

7.2.	Dotierungen mit einem Einfluß auf die Relaxation bei hohen Temperaturen	117
7.2.1.	GaP und Kupfer	117
7.2.2.	GaSb mit Kupfer	120
7.2.3.	GaSb mit Silber	123
7.3.	Maxima im temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationsraten durch Fremdteilchen-Diffusion	125
7.3.1.	Indiumarsenid und Kupfer	125
7.3.1.1.	Messungen und Ergebnisse	126
7.3.1.2.	Auswertung und Diskussion	132
7.3.1.3.	Intensität der Relaxation bei Quadrupol-Wechselwirkungen	138
7.3.1.4.	Bestimmung der Sternheimer-Faktoren für Arsen und Indium	147
7.3.2.	Indiumarsenid und Silber	150
7.3.2.1.	Messungen und Ergebnisse	150
7.3.2.2.	Auswertung und Diskussion	156
7.3.3.	Indiumphosphid und Kupfer	167
7.3.3.1.	Messungen und Ergebnisse	167
7.3.3.2.	Auswertung und Diskussion	173
7.3.4.	Indiumarsenid und Cadmium	180
7.3.4.1.	Messungen und Ergebnisse	180
7.3.4.2.	Diskussion	187
7.3.5.	Galliumphosphid und Silber	208
7.3.5.1.	Messungen und Ergebnisse	208
7.3.5.2.	Diskussion	218
7.3.6.	Unterschiedliche Einflüsse interstitiell eingebauter Fremdteilchen	224

8. Zusammenfassung	227
9. Literaturverzeichnis	232
10. Anhang	239

1. Einleitung

Diffusionsvorgänge in Festkörpern spielen in den Naturwissenschaften und der Technik eine große Rolle. Systematische Untersuchungen der Transportphänomene in Festkörpern begannen jedoch erst mit der Erforschung von Anlaufreaktionen an Metallen durch Tammann zu Anfang der 20er Jahre. Die etwas später entwickelten Theorien der Fehlordnung in Kristallen durch Frenkel /26F1/, Schottky /35S1/ und Carl Wagner /30W1/ führten schließlich zum Verständnis der Diffusionsmechanismen in Festkörpern. Im Laufe der Zeit wurden unterschiedliche Methoden entwickelt, um die Diffusion in Festkörpern zu messen. Allen diesen "klassischen" Methoden - wie Messungen der Tracer-Diffusion oder der elektrischen Ionenleitfähigkeit - ist eine direkte Beobachtung des makroskopischen Masse- oder Ladungstransports gemeinsam.

Bei Diffusionsuntersuchungen mit Hilfe der Kernmagnetischen Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance) macht man sich die Wechselwirkungen zwischen den Kernspins der Gitteratome und dynamischen Prozessen in ihrer Umgebung zunutze. Dieses Verfahren liefert daher Informationen über Platzwechselvorgänge im Festkörper auf mikroskopischer Ebene und erlaubt unter geeigneten Bedingungen die Bestimmung von mittleren Sprungfrequenzen der Teilchen im Gitter. Die Kombination mit makroskopischen Methoden läßt in günstigen Fällen zusätzliche Aufschlüsse über Diffusionsmechanismen zu.

Meßgrößen in den NMR-Experimenten sind die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 und die Linienbreite ΔB des Kernresonanzsignals. Die Bandbreite der mit diesen Methoden erfaßbaren Platzwechselprozesse ist sehr groß. Mit Messungen der Relaxationszeit im magnetischen Wechselfeld T_1 erreicht man Sprungfrequenzen zwischen 10^1 und 10^3 s^{-1} . Die "konventionellen" T_1 -Messungen im starken Magnetfeld erschließen den Bereich zwischen 10^4 und 10^{10} s^{-1} . Platzwechselmechanismen mit Sprungfrequenzen zwischen 10^3 und 10^4 s^{-1} sind durch die Beobachtung der Linienbreite (Bewegungsver schmäl erung) möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit werden überwiegend T_1 -Messungen im starken Magnetfeld von 0.5 bis 5 Tesla an den III-V-Halbleitern Galliumphosphid, Galliumarsenid, Galliumantimonid sowie Indiumphosphid und Indiumarsenid durchgeführt. Damit können in diesen Materialien Diffusionskoeffizienten zwischen 10^{-9} und $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Im Verhältnis zu den in dem Temperaturbereich zwischen 25 und 1000°C um viele Größenordnungen kleineren Selbstdiffusionskoeffizienten (Kap. 2.) beschränken sich die NMR-Untersuchungen unter diesen Bedingungen auf schnelle Diffusionsvorgänge von Fremdteilchen.

Die III-V-Verbindungen haben eine sehr große technologische Bedeutung. Im Prinzip können nahezu alle elektronischen Bauelemente aus ihnen gefertigt werden. Da jedoch die Herstellung der III-V-Halbleiter wegen der aufwendigen Gewinnung der hochreinen Rohmaterialien und der genauen Kontrolle der Dampfdrücke bei der Kristallzucht

wesentlich schwieriger ist als beim "Konkurrenten" Silizium, sind diese Produkte etwa 15 mal so teuer /86F1/. Aus diesem Grund findet man die III-V-Halbleiter überwiegend nur in den Bereichen, in denen nicht auf sie verzichtet werden kann.

Das wichtigste Einsatzgebiet der III-V-Halbleiter ist die Optoelektronik; denn im Gegensatz zu den Reinelementhalbleitern Silizium und Germanium sind diese Materialien dank einer direkten Bandlücke zur Photonenabsorption und -emission fähig. Fast 90% des Weltmarktes entfällt auf die Produktion von Leuchtdioden (LED). Diese werden überwiegend auf GaAs-Basis hergestellt. In letzter Zeit spielen jedoch LEDs aus InP, GaInP und GaInAs als Sendedioden in der Lichtleitertechnik (optische Breitbandübertragung) eine zunehmende Rolle /82R1/.

Ein weiterer Vorteil gegenüber dem Silizium liegt in der bis zu zehnmal höheren Beweglichkeit der Ladungsträger in den III-V-Halbleiter. Bei der Verwendung dieser Materialien (hauptsächlich GaAs) in elektronischen Bauelementen sind sehr viel kürzere Schaltzeiten möglich (VHSIC = Very High Speed Integrated Circuits)/85H1/. Aufgrund des hohen Preises bleibt der Einsatz zur Zeit jedoch noch auf spezielle Großrechner (z.B. Cray) beschränkt. In Zukunft wird jedoch ein größerer Markt - vor allem mit der zunehmenden Entwicklung sehr hochauflösender Grafik - erwartet. Die hohen Schaltgeschwindigkeiten in Verbindung mit der im Vergleich zum Silizium zehntausendfach besseren Resistenz gegen Strahlungsschäden /85B1/ sind vor allem für die militärische Anwendung von Interesse.

Die große Bedeutung der III-V-Halbleiter spiegelt sich auch in der Anzahl der Veröffentlichungen über diese Verbindungen in der wissenschaftlicher Literatur wider. Zwischen 1967 und 1985 werden im Chemical Abstract Service (CAS) der American Chemical Society über 50000 Literaturzitate genannt (Silicium 80000). Die Abbildung 1.1. schlüsselt diese Stellen nach den einzelnen III-V-Halbleitern auf. Interessant ist auch die Entwicklung der

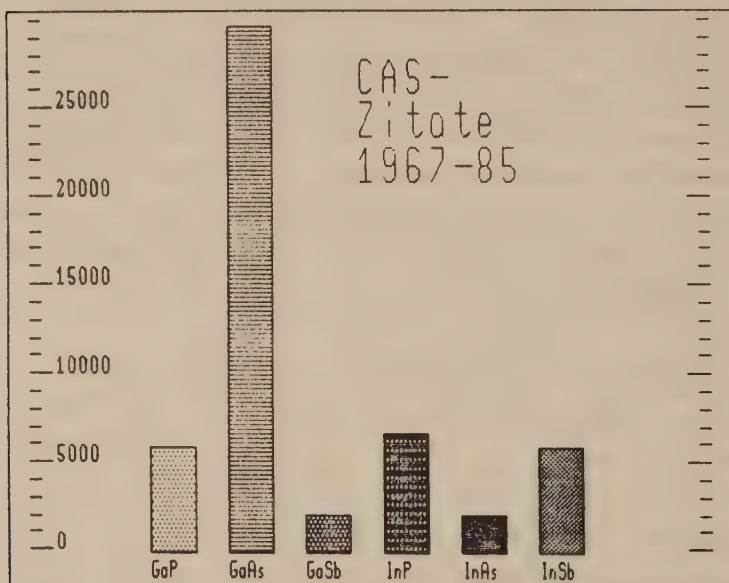


Abb.1.1.: Anzahl der Zitate über die einzelnen III-V-Halbleiter im Chemical Abstract Service der American Chemical Society zwischen 1967 und 1985 (ermittelt durch CAS-Online[®]).

Forschungsarbeiten mit der Zeit. Während die Zahl der Veröffentlichungen im genannten Zeitraum im Falle der Verbindungen GaP, GaSb, InAs und InSb einigermaßen kon-

stant blieb, ist ein sehr starker Anstieg der Zitate, die sich mit GaAs und InP beschäftigen, zu verzeichnen. Diese Entwicklung zeigt das Bild 1.2..

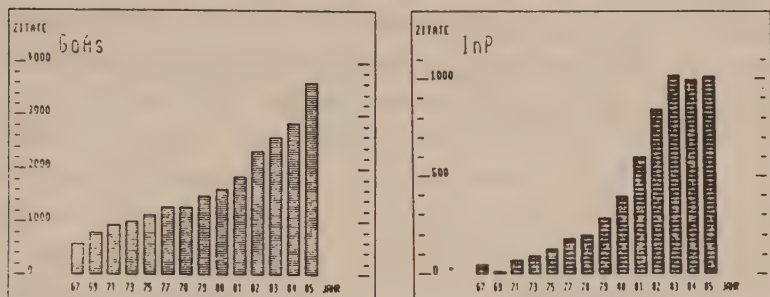


Abb.1.2.: Anzahl der Zitate über GaAs und InP im Chemical Abstract Service zwischen 1967 und 1985.

Arbeiten über die schnelle Diffusion in Halbleitern - zumeist handelt es sich um Tracer-Messungen - findet man in der Literatur im Vergleich zu der großen Zahl aller anderen Veröffentlichungen über diese Materialien kaum. Der Grund für das verhältnismäßig geringe Interesse an diesen Prozessen hängt wohl mit ihrer nur geringen technologischen Bedeutung zusammen. Schnelle Diffusionsvorgänge sind nämlich bei den Herstellern elektronischer Bauelemente äußerst unerwünscht, da solche Fremtteilchen - Dotierungssubstanzen oder Metalle, die zur Kontaktierung dienen - in verhältnismäßig kurzer Zeit die scharfen Übergänge zwischen Zonen unterschiedlicher Ladungsträgerart oder -konzentration zerstören. Dies führt bei höheren Temperaturen rasch zu einem Ausfall des Bauelementes.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit sollen daher in erster Linie zum Verständnis der noch wenig studierten schnellen Diffusionvorgänge in den III-V-Halbleitern beitragen. In welcher Weise sich daraus Auswirkungen auf Bereiche der Entwicklung und Produktion ergeben könnten, soll hier nicht weiter erörtert werden.

2. Grundlagen und Zielsetzung dieser Arbeit

Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1 können in günstigen Fällen Aufschluß über die Diffusion von Fremdatomen im Festkörper geben. Günstig sind solche Fälle, in denen die Kerne, an denen die Relaxation gemessen wird, eine kubische Umgebung besitzen, und sie außerdem über ein elektrisches Quadrupolmoment verfügen. Für Metalle /61R1, 82K1/ und Ionenkristalle (z. B. /75B1/) liegen eine ganze Reihe derartiger Untersuchungen vor. Für die III-V-Halbleiter existierten bis 1984 solche Messungen nicht, obwohl diese Verbindungen im kubischen Zinkblende-Gitter kristallisieren und für das NMR-Experiment geeignete Kerne enthalten. Die Tabelle 2.1. gibt einen Überblick über die Eigenschaften dieser Kerne.

Kern	I	$\gamma/10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	f/%	E	$Q/10^{-28} \text{ m}^2$
^{31}P	1/2	10.829	100	0.0663	-
$^{69}\text{Ga}^*$	3/2	6.421	60.4	0.0417	0.168 /78L1/
$^{71}\text{Ga}^*$	3/2	8.158	39.6	0.0562	0.106 /78L1/
$^{75}\text{As}^*$	3/2	4.582	100	0.0251	0.29 /83V1/
^{113}In	9/2	5.842	4.2	0.0148	0.82 /78L1/
$^{115}\text{In}^*$	9/2	5.862	95.8	0.330	0.861 /78L1/
^{121}Sb	5/2	6.402	57.25	0.092	0.53 /78L1/
$^{123}\text{Sb}^*$	7/2	3.467	42.75	0.0195	-0.68 /78L1/

Tab. 2.1.: Spinquantenzahl I, magnetogyrisches Verhältnis γ , natürliches Vorkommen f, relative NMR-Empfindlichkeit bei konstanter Meßfrequenz und gleicher Kernanzahl im Verhältnis zum Proton E und Quadrupolmomente Q der im NMR-Experiment zugänglichen Kerne in den III-V-Halbleitern. Quelle: Weast /78W1/ mit Ausnahme der Daten für die Quadrupolmomente. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Kerne sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Untersucht werden im Rahmen dieser Arbeit die III-V-Halbleiter GaP, GaAs, GaSb, InP und InAs als reine Proben und mit verschiedenen Zusätzen an Fremdatomen oberhalb der Raumtemperatur bis maximal 1050°C, bzw. bis kurz unter ihren Schmelzpunkt.

Eine prinzipielle Schwierigkeit bei Hochtemperaturmessungen an III-V-Halbleitern besteht in der thermischen Empfindlichkeit dieser Materialien. Über der entsprechenden Substanz baut sich ein Phosphor-, Arsen-, bzw. Antimon-Dampfdruck auf, der in unverschlossenen oder zu großen Probengefäßen zur Zersetzung und damit zu nicht reproduzierbaren Messungen führt. In zu dünnen Probenröhrchen besteht zudem die Gefahr einer Explosion unter Austritt toxischer Gase. Probleme bereitet außerdem die mit steigender Temperatur zunehmende elektronische Leitfähigkeit und der daraus für Hochfrequenz-Messungen resultierende störende Skin-Effekt.

Vielleicht aus diesem Grund existierten bis zum Jahre 1984 temperaturabhängige T_1 -Messungen nur an reinen III-V-Halbleitern unterhalb der Raumtemperatur durch Mieher und McNeil /62M1, 76M1/. Erste reproduzierbare Messungen der longitudinalen Relaxationszeit an GaP, GaAs, GaSb, und InAs bis 1000°C, bzw. bis kurz unterhalb des Schmelzpunktes von GaSb und InAs, gelangen 1984 /84T1/ dank einer besonderen Technik der Probenpräparation. Die gewonnenen Ergebnisse standen im Einklang mit den Literaturdaten für tiefe Temperaturen und ließen sich durch dynamische Quadrupolwechselwirkungen erklären.

In einer mit Kupfer dotierten InAs-Probe wurde bei Messungen am ^{115}In erstmals in einem III-V-Halbleiter ein Maximum im Temperaturverlauf der Relaxationsrate gefunden /84T1/. Dieser Effekt wurde durch die Diffusion von Kupfer im Zwischengitter des InAs erklärt. Damit konnte gezeigt werden, daß mittels Kernresonanz-Untersuchungen schnelle Diffusionsvorgänge in dieser Verbindungsklasse prinzipiell nachzuweisen sind.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, dieses erste Ergebnis durch Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit und Messungen an dem ^{75}As -Kern zu untermauern und zu ergänzen. Dabei bedarf es auf präparativem Gebiet Bemühungen, den bereits erwähnten störenden Einfluß des Skin-Effektes bei Temperaturen oberhalb von 500°C abzumildern.

Eine große Bedeutung kommt auch der Beschäftigung mit der Wirksamkeit der Relaxation zu: Die Intensität der Relaxation durch das diffundierende Kupfer ist derart groß, daß auch mit starken statischen Quadrupoleffekten gerechnet werden muß. Ob und in welchem Maße diese einen Einfluß auf das Relaxationsverhalten in dem komplizierten Spinsystem des $^{115}\text{Indium}$ haben, sollte für eine kritische Diskussion der Ergebnisse bekannt sein. Eine Behandlung dieses Problems existiert jedoch in der Literatur bisher noch nicht, so daß hier ein theoretischer Ansatz zur Abschätzung dieses Effektes entwickelt werden muß.

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit liegt freilich in der Untersuchung weiterer schneller Diffusionsvorgänge in den III-V-Halbleitern mittels Kernresonanzmethoden. Dabei ent-

ziehen sich im Prinzip alle Platzwechselmechanismen, die unter Beteiligung der Gitterplätze (Schottky-Fehlordnung) in den III-V-Halbleitern erfolgen, der Beobachtung im T_1 -Experiment. All solche Sprünge der Fremdteilchen sind mit der Bewegung der Wirtsteilchen im Gitter korreliert und können nach Becker /78B1, 84B1/ nicht einmal eine Größenordnung schneller sein. Die Sprungfrequenzen, die man aus den Selbstdiffusionskoeffizienten aus der Tabelle 2.2. nach der Einstein'schen Beziehung

$$D = (1/6) \cdot \nu_l \cdot l^2$$

mit Sprungweiten l von etwa 600 pm im Gitter der Halbleiter erhält, sind jedoch viel zu klein, um einen Einfluß auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit zu zeigen. Aus diesem

Substanz	Element	$D_0 / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	E_a / eV	Literatur
GaAs	Ga	10^7	5.6	/61G1/
		$2.1 \cdot 10^{-7}$	2.1	/75C1/
	As	$4.0 \cdot 10^{17}$	10.1	/61G1/
		$7.0 \cdot 10^{-3}$	3.20	/68K1/
GaSb	Ga	$3.2 \cdot 10^{-1}$	3.15	/57E1/
	Sb	3.4	3.45	/57E1/
InP	In	10^1	3.85	/61G1/
	P	$7 \cdot 10^6$	5.65	/61G1/
InAs	In	$6.0 \cdot 10^1$	4.0	/69K1/
	As	$3.0 \cdot 10^3$	4.45	/69K1/

Tab. 2.2.: Selbstdiffusionskoeffizienten nach $D = D_0 \cdot \exp(-E_a / kT)$ aus Tracer-Messungen für einige III-V-Halbleiter

Grund können nur Platzwechselvorgänge im Zwischengitter, die nicht mit der Selbstdiffusion gekoppelt sind, im Rahmen der Experimente in dieser Arbeit untersucht werden. Ziel der Messungen und Auswertungen wird sein, die Temperaturabhängigkeit der Fremdteilchen-Sprünge zu beschreiben, um daraus Aufschlüsse über den Diffusionsmechanismus zu erhalten. Dazu gehört auch die Beobachtung und Diskussion der Wirksamkeit der Relaxation unterschiedlicher Fremdteilchen in verschiedenen III-V-Halbleitern im Vergleich zu dem sehr großen Effekt des Kupfers im Indiumarsenid.

Im folgenden 3. Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, dargestellt. Am Ende des Abschnitts (3.3.5.) wird ein Modell vorgestellt, mit dem der Einfluß statischer Quadrupoleffekte auf die Relaxation durch dynamische Quadrupolwechselwirkungen abgeschätzt werden kann.

Das 4. Kapitel enthält in kurzer Form Aspekte der Meßtechnik und Auswertung.

Der 5. Abschnitt stellt die physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen vor. Es folgt die Beschreibung der Probenpräparation.

Über die Untersuchungen an den reinen Proben wird im 6. Kapitel berichtet. Dort werden Ergebnisse von Breitlinien-Messungen bei Raumtemperatur und die Daten der temperaturabhängigen T_1 -Messungen präsentiert und diskutiert.

Die Ergebnisse der Kernresonanzuntersuchungen an dotierten Materialien werden im 7. Kapitel vorgestellt. Der erste Teil dieses Abschnittes befaßt sich mit Messungen, in denen kein Einfluß der zugesetzten Fremdteilchen auf die Relaxation zu beobachten ist. Danach folgt die Beschreibung der Fälle, in denen ein Abweichen von dem Relaxationsverhalten der reinen Proben durch Dotierungen bewirkt wird, diese Beiträge jedoch in ihrer Temperaturabhängigkeit kein Maximum durchlaufen. Schließlich werden die Meßergebnisse an den dotierten III-V-Halbleitern präsentiert und ausführlich diskutiert, in denen der Einfluß der Fremdteilchendiffusion auf die Relaxationsrate ein Maximum passiert, so daß die Sprungfrequenzen der zugesetzten Teilchen in ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmt werden können.

Die Zusammenfassung der Resultate in Kapitel 8., das Literaturverzeichnis (Kap. 9) sowie die Zusammenstellung der verwendeten Symbole bilden zusammen mit dem Lebenslauf des Autors im Anhang den Abschluß dieser Arbeit.

3. Theorie der kernmagnetischen Resonanz im Festkörper

3.1. Einführung

3.1.1. Allgemeine Grundlagen

Atomkerne mit einem Kernspin $I > 0$ besitzen ein magnetisches Moment μ , das mit einem äußeren Magnetfeld $B_0 = (0, 0, B_z)$ (siehe Anhang) in Wechselwirkung treten kann. Der Hamilton-Operator für diese Zeeman-Wechselwirkung lautet:

$$\hat{H}_Z = - \mu \cdot B_0 = - \gamma \cdot \hbar \cdot B_z \cdot \hat{I}_z \quad (3.1)$$

γ ist eine kernspezifische Größe und wird "magnetogyrisches Verhältnis" genannt, $\hbar = h/2\pi$ die Planck'sche Konstante. Wenn I die Spinquantenzahl des Kernes bezeichnet, so besitzt der Spinoperator $\hat{I}_z$ $(2I+1)$ Eigenwerte:

$$\langle m | \hat{I}_z | m \rangle = m, \quad m = (I, I-1, \dots, -I) \quad (3.2)$$

Für die Energieeigenwerte E_m von $\hat{H}_Z$ gilt dann:

$$E_m = \langle m | \hat{H}_Z | m \rangle = - \gamma \cdot \hbar \cdot m \cdot B_z \quad (3.3)$$

In einem äußeren Magnetfeld wird also die $(2I+1)$ -fache Entartung der Kernenergieniveaus aufgehoben. Es resultieren $(2I+1)$ äquidistante "Zeeman-Niveaus" im Abstand ΔE :

$$\Delta E = E_m - E_{m+1} = \gamma \cdot \hbar \cdot B_z \quad (3.4)$$

Übergänge zwischen diesen Niveaus können durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes mit einer geeigneten Frequenz ν induziert werden:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (3.5)$$

$$\omega_L = 2\pi\nu = \gamma \cdot B_0, \quad \omega_L: \text{Larmorfrequenz} \quad (3.6)$$

Die Beziehungen (3.5) und (3.6) geben den Zusammenhang zwischen dem Magnetfeld und der zugehörigen Resonanzfrequenz an. Sie legen damit den Arbeitsbereich üblicher NMR-Spektrometer bei verfügbaren Magnetfeldstärken bis etwa 9 Tesla und typischen Werten für das magnetogyrische Verhältnis in der Größenordnung von $10^7 (\text{s}^{-1} \text{T}^{-1})$ auf den Radiowellenbereich fest.

Im thermodynamischen Gleichgewicht gehorcht die Besetzung in den Zeeman-Niveaus einer Boltzmann-Verteilung, und für das Populationsverhältnis benachbarter Zustände im Abstand von ΔE gilt:

$$\frac{N_m}{N_{m+1}} = \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] \quad (3.7)$$

Diese Besetzungsunterschiede bewirken in der Probe makroskopisch eine Gleichgewichtsmagnetisierung M_z^0 in der Richtung des äußeren Magnetfeldes (z-Richtung). Die Anregung des Spinsystems mit der Resonanzfrequenz ω_L hat eine Änderung der Besetzungszahlverhältnisse zur Folge und führt damit zu einer Abweichung von M_z^0 . Schaltet man dann die Energiezufuhr ab, so wird das System unter

Energieabgabe wieder in seinen Gleichgewichtszustand "relaxieren". Für diesen Prozeß ist jedoch die spontane Emission nicht effektiv. Die Relaxation erfolgt nur, wenn die freiwerdende Energie von der Umgebung durch geeignete Mechanismen aufgenommen werden kann.

3.1.2. Spinsystem-Gitter-Wechselwirkungen

Die Beobachtung der Anregung und Relaxation der Kerne in NMR-Experimenten gibt wegen der Kopplung zwischen den Spinsystemen mit ihrer Umgebung unter bestimmten Voraussetzungen Auskunft über die Beschaffenheit und Dynamik eines Festkörpers.

Das Gitter und die Spinsysteme der Kerne können in einem thermodynamischen Bild (vgl. Wolf /79W1/) als eigene Energiereservoirs betrachtet werden, die fast vollständig voneinander getrennt sind (vgl. Fig. 3.1.). Für das gesamte System setzt sich daher der Hamilton-Operator aus den folgenden Beiträgen zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_L + \hat{H}_{SL}(t) \quad (3.9)$$

$\hat{H}_S$ steht für das isolierte Spinsystem. Der Hamilton-Operator für das Gitter $\hat{H}_L$ berücksichtigt die Bewegungen von Atomen, Defekten oder Elektronen im Festkörper.

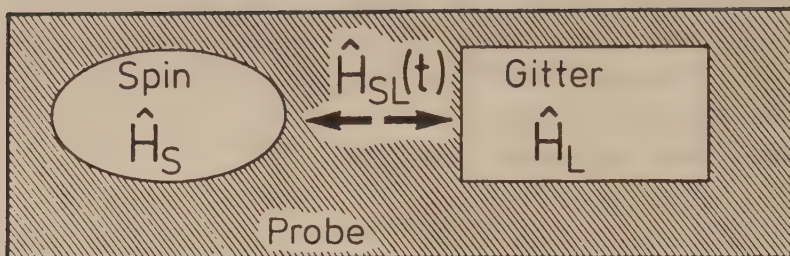


Abbildung 3.1.: Das 'System Probe' aus thermodynamischer Sicht

$\hat{H}_S$ und $\hat{H}_L$ sind so definiert, daß sie energetisch nicht miteinander in Wechselwirkung treten. Dies geschieht über den Beitrag $\hat{H}_{SL}(t)$, der die schwachen Kopplungen zwischen Gitter und Spinsystem beschreibt (Fig. 3.1.).

Für ein vollständig isoliertes Spinsystem ($\hat{H}_{SL} = 0$), das neben einem starken statischen Magnetfeld B_0 (Zeeman-Feld) einem schwächeren zeitabhängigem Wechselfeld $H_1(t)$ ausgesetzt ist, enthält der Spin-Hamilton-Operator ($\hat{H}_S$) außer dem Zeeman-Operator für die Einzelspins und dem Beitrag des externen Wechselfeldes zusätzlich Anteile, die von internen elektrischen oder magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Spins herrühren. Dazu gehören die zeitunabhängigen magnetischen dipolaren (D) und - wenn der Kernspin $I > 1/2$ - elektrischen quadrupolaren (Q) Wechselwirkungen mit dem starren Gitter (Rigid Lattice). Im Falle von Metallen und Halbleitern kommen oft noch Einflüsse durch ungepaarte Leitungselektronen (e) hinzu.

$$\hat{H}_S = \hat{H}_Z + \hat{H}_1(t) + \hat{H}_0^{RL} + \hat{H}_e^{RL} + \hat{H}_s^{RL} \quad (3.10)$$

Der Spin-Hamilton-Operator bestimmt das statische NMR-Spektrum. Durch dessen Analyse in bezug auf Lage, Form, Breite und Intensität kann auf - im Rahmen des Experimentes - unbewegliche Defekte oder Strukturen im Kristall geschlossen werden. Diese Phänomene werden in Kap. 3.2. eingehender behandelt, soweit ihnen für die Ausführung und Diskussion der Messungen an den III-V-Halbleitern im Rahmen dieser Arbeit Bedeutung zuzuschreiben ist.

Der Energiefluß vom Spinsystem zum Gitter wird durch zeitabhängige Fluktuationen im Gitter induziert. Dazu gehören folgende Mechanismen:

- Die direkte magnetische Wechselwirkung der Dipole untereinander, hervorgerufen durch Platzwechselvorgänge der Gitterbausteine /48B1/. Sie spielt vor allem bei Kernen eine Rolle, die nicht über ein elektrisches Quadrupolmoment verfügen.
- Kerne mit einem Kernspin $I > 1/2$ besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment, mit dem Wechselwirkungen zwischen einem am Ort des Kernes zeitlich schwankenden elektrischen Feldgradienten (EFG) möglich sind /57C1/.
- Wechselwirkungen eines fluktierenden, durch bewegliche, ungepaarte Leitungselektronen erzeugten Hyperfeinfeldes mit den Kernmomenten (Fermi-Kontakt-Wechselwirkung) /54B1, 79S1/ liefern bei Metallen und Halbleitern ebenfalls einen Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation.

Der Spin-Gitter-Hamiltonoperator $\hat{H}_{SL}(t)$ enthält nur die dynamischen Wechselwirkungen. Die statischen Dipol- und Quadrupolbeiträge sind bereits in $\hat{H}_s$ berücksichtigt und müssen daher von $\hat{H}_{SL}(t)$ abgezogen werden:

$$\hat{H}_{SL}(t) = \hat{H}_D - \hat{H}_D^{RL} + \hat{H}_Q - \hat{H}_Q^{RL} + \hat{H}_{Fc} \quad (3.11)$$

Die Darstellung in der Form von (3.11) hat den Vorteil, daß $\hat{H}_{SL}(t)$ klein im Verhältnis zu $\hat{H}_I$ ist. Dann läßt sich auch bei kleinen äußeren Magnetfeldern die Spin-Gitter-Relaxation im Rahmen der Störungstheorie behandeln.

Die bisherigen Messungen der Spin-Gitter-Relaxation an den quadrupolempfindlichen Kernen der III-V-Halbleiter von Miehler /62M1/, McNeil /76M1/ und in der Diplomarbeit von Tasche /84T1/ (Vergleich mit den berechneten maximal möglichen Relaxationsraten durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) haben gezeigt, daß der Mechanismus über quadrupolare Wechselwirkungen unter den Bedingungen, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden (starkes Magnetfeld, hohe Temperaturen), gegenüber den dynamischen Dipol- und Leitungselektronen-induzierten Effekten /54B1, 79S1/ dominiert. Daher können diese übrigen zeitabhängigen Beiträge zur Relaxation vernachlässigt werden. Aus der Beziehung (3.11) wird so:

$$\hat{H}_{SL}(t) = \hat{H}_Q - \hat{H}_Q^{RL} - \hat{H}_D^{RL} \quad (3.12)$$

Eine genauere Beschreibung der Spin-Gitter-Relaxation durch dynamische Quadrupolwechselwirkungen erfolgt in Kapitel 3.3..

Nicht berücksichtigt in den Beziehungen (3.10) und (3.11) wurde die sogenannte chemische Verschiebung (chemical shift). Darunter versteht man eine geringe Schwächung des von außen angelegten Magnetfeldes am Kernort durch Induktionseffekte der Elektronenhülle. Im Falle der Halbleiter spielt dieser statische Effekt gegenüber dem durch ungepaarte Leitungselektronen bewirkten Knight-Shift (Kap. 3.2.2.) jedoch keine Rolle. Zeitlich schwankende Einflüsse auf die Elektronenhülle können einen Beitrag zur Kernspin-Gitter-Relaxation liefern. Dieser dynamische Anteil ist allerdings im allgemeinen recht klein /79S1/ und gegenüber der Relaxation durch Quadrupolwechselwirkungen praktisch ohne Einfluß.

3.1.3. Thermodynamische Beschreibung der Relaxation

In Abbildung 3.1. wurde das Gesamtsystem "Probe" in zwei Energiereservoirs aufgeteilt. Beide können in einem thermodynamischen Bild durch eine zugehörige Temperatur und Wärmekapazität beschrieben werden. Die Anregung der Probe ist danach mit einem Aufheizen des Spinsystems gleichzusetzen, und der Relaxationsprozeß entspricht dann einem Temperatúrausgleich zwischen den Kernspins und dem Gitter-Reservoir. Weil die Wärmekapazität des Gitters in dem hier betrachteten Fall viel größer ist als die des Spinsystems, kann die Temperatur des Gitters Θ_L als konstant angesehen werden. Die Besetzungszahlverhältnisse in den

Spinsystemen entsprechen makroskopisch einer Magnetisierung. Läßt sich die Besetzung der Niveaus durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben, so kann der Zustand des Spinsystems ebenfalls durch eine Temperatur, die sogenannten "Spintemperatur" θ_s , charakterisiert werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht θ_s der Temperatur des Gitters. Sie läßt sich nach dann dem Curie'schen Gesetz unter Zuhilfenahme der Definition für die magnetische Suszeptibilität aus der Gleichgewichts-Magnetisierung der Probe herleiten /83K1/:

$$\theta_s^0 = \theta_L = \frac{C B_0}{M_2} \quad (C: \text{Curiekonstante}) \quad (3.13a)$$

Durch Anregung wird das Spinsystem "aufgeheizt". Während des nun folgenden Relaxationsprozesses ändert sich $\theta_s(t)$ ständig bis zur Erlangung des Gleichgewichtszustandes:

$$\theta_s(t) = \frac{C B_0}{M_2(t)} \quad (3.13b)$$

Wenn sich während des Temperatúrausgleiches trotz interner oder externer Störungen (vgl. Beziehung (3.10) und (3.11)) eine einheitliche Spintemperatur im System etablieren kann (siehe Kap. 3.3.2.), gilt für den Energietransfer ein Zeitgesetz 1. Ordnung /61A1/:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\theta_s} \right) = - \frac{1}{T_1} \left(\frac{1}{\theta_s} - \frac{1}{\theta_L} \right) \quad (3.14)$$

Die hier auftretende Zeitkonstante T_1 heißt Spin-Gitter-Relaxationszeit. Ersetzt man in (3.14) Spin- und Gittertemperatur durch die zugehörigen Magnetisierungen, so

erhält man die Bloch-Bewegungsgleichung für die makroskopische Kernmagnetisierung einer Probe /46B1/:

$$\frac{d M_z(t)}{dt} = - \frac{M_z(t) - M_z^0}{T_1} \quad (3.15)$$

Diese Beziehung bildet die Grundlage für die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit. Das Prinzip der T_1 -Bestimmung wird im Abschnitt 3.3.1. näher erläutert.

3.2. Wechselwirkungen im starren Gitter

Die internen Wechselwirkungen im starren Gitter sind im Spin-Hamilton-Operator $\hat{H}_s$ aus Gleichung (3.9) enthalten. Sie bestimmen im Falle der III-V-Halbleiter das NMR-Spektrum bei Raumtemperatur. Die statischen Einflüsse dipolarer Wechselwirkungen durch $\hat{H}_D^{RL}$ sowie von Mechanismen unter der Beteiligung von Leitungselektronen in den Halbleitern ($\hat{H}_D^{RL}$) werden hier nur soweit veranschaulicht, wie es für das Verständnis und die Auswertung dieser Arbeit notwendig ist. Eine intensivere Abhandlung dieser Phänomene findet man in der Literatur /66E1,73A1,78S1/. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit wird in der Beschäftigung mit lokalisierten starken statischen Quadrupoleffekten liegen, weil diese - im Gegensatz zu den weiter oben erwähnten Mechanismen - auch das Relaxationsverhalten über die quadrupolempfindlichen Kerne der III-V-Halbleiter beeinflussen können (3.3.5.). Aus diesem Grund ist die theoretische Beschäftigung mit $\hat{H}_D^{RL}$ etwas ausführlicher gehalten (Kap.3.2.2.).

3.2.1. Statische Linienbreite und transversale Relaxation

Das NMR-Spektrum wird im allgemeinen durch die sogenannten "Breitlinien-Messungen" erhalten. Bei diesem Verfahren wird die Probe einem konstanten Magnetfeld ausgesetzt und die Meßfrequenz kontinuierlich variiert (continuous

wave - Frequenz-sweep). Möglich ist auch die Änderung des Magnetfeldes (Feld-sweep) bei festgelegter Frequenz. In Festkörpern findet man dabei aufgrund der verschiedenen internen, lokalen magnetischen Felder an den Kernen keine scharfe Resonanzlinie, sondern - wegen der Überlagerung aller Einzelabsorptionen - ein verbreitertes Signal. Erzeugt werden diese lokalen Felder im wesentlichen durch Wechselwirkungen der unbeweglichen Kerndipole direkt untereinander oder unter der Beteiligung von Leitungselektronen. Der Einfluß von Platzwechselvorgängen der Gitterteilchen auf die Linienbreite ist im Rahmen dieser Arbeit ohne Bedeutung; denn diese Bewegungen in den III-V-Halbleitern sind im Vergleich zur hier verwendeten NMR-Zeitskala viel zu langsam. Auch Beiträge statisch wirkender Quadrupolmomente auf die Breite und Form (nicht aber Intensität !) des Spektrums sind in den meisten Fällen zu vernachlässigen

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im starren Gitter sind außerdem für die sogenannten "Flip-Flop-Prozesse" verantwortlich /73A1,78S1/. Hierunter versteht man eine gleichzeitige Zustands-Veränderung zweier benachbarter einzelner Spins in gegensätzlicher Richtung, ohne daß Energie mit der Umgebung (Gitter) ausgetauscht wird.

Die Bedeutung dieser Prozesse soll anhand eines c.w.-Experimentes an einer Probe erklärt werden, bei der die Spin-Gitter-Relaxation sehr langsam ist. Durch die HF-Einstrahlung mit einer sehr scharfen Frequenz (z.B. auf einer Flanke der breiten Linie) ist die Resonanzbedingung für die Anregung nur bei einem Teil der vorhandenen

Kerne erfüllt. Innerhalb der Probe treten dadurch zunächst uneinheitliche Werte der Magnetisierung in z-Richtung $M_z(t)$ (die hier angegebene Zeitabhängigkeit bezieht sich nur auf die Spin-Gitter-Relaxation) auf. Dies führt zu der Existenz von Magnetisierungskomponenten in x- und y-Richtung innerhalb der Probe. Das Spinsystem strebt im allgemeinen einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entgegen, der aber keine transversalen Magnetisierungs-Komponenten mehr enthält. Wenn der Energiefluß an das Gitter nur sehr langsam erfolgt, bewerkstelligen jene "Flip-Flops" eine gleichmäßige Verteilung der im Experiment zunächst an nur wenige Kerne zugeführte Energie im Spinsystem: Die x- und y-Komponenten der makroskopischen Magnetisierung verschwinden. (Bei einem vergleichbar schnellen Energiefluß zwischen Spinsystem und Gitter läuft dieser Vorgang nur unvollständig ab.)

Die Zeitkonstante für diese "Spin-Spin-Relaxation" ist T_2 , auch transversale Relaxationszeit genannt. Sie bezeichnet den Zeitraum, in der die M_x - und M_y -Komponenten auf e^{-1} ihres Ausgangswertes abgeklungen sind. T_2 kann demnach mit der Lebensdauer eines Spinzustandes in Zusammenhang gebracht werden. Ist die Spin-Spin-Relaxationszeit lang, so erfährt dieser Spin sehr viele lokale Felder, die sich innerhalb seiner Lebensdauer herausmitteln: Eine relativ scharfe Absorptionslinie wie in Flüssigkeiten ist die Folge. Bei kurzem T_2 findet eine solche Mittelung nicht statt, und die Linie ist wesentlich breiter. Diesen Fall findet man in der Regel in Festkörpern. Hier gilt im allgemeinen $T_2 \ll T_1$.

Es läßt sich zeigen, daß T_2 durch Fouriertransformation aus der Linienbreite erhalten werden kann /83K1/.

Für den Fall also, daß ausschließlich Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Breite der Linie verursachen und die Spin-Gitter-Relaxation zu vernachlässigen ist, gilt:

$$\Delta B \approx \frac{2}{Y} \cdot \frac{1}{T_2} \quad (3.16)$$

Diese strengen Bedingungen sind häufig nicht erfüllt. Dann liefert die Fouriertransformation des c.w.-Signals eine Zeitkonstante $T_{2,eff}$, die noch Beiträge anderer Einflüsse (z.B. durch Leitungselektronen induzierte Effekte oder die seltener zu beobachtende Verbreiterung durch eine sehr schnelle Spin-Gitter-Relaxation aufgrund starker dynamischer Quadrupol-Wechselwirkungen) auf die Linie enthält.

Die Form und Breite der Linie kann daher auch aus einem anderen NMR-Experiment erhalten werden, in dessen Verlauf die gesamte Probe durch einen breitbandigen Impuls aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Das Abklingen der x- und y-Magnetsierungen kann durch geeignete Methoden (siehe Kap. 3.3.1.) zeitlich verfolgt werden. Die Fouriertransformation dieses Zeitverlaufs ergibt das Frequenzspektrum (Fourier-Transform-NMR).

Für den Fall der statischen Linienbreite läßt sich nach Van Vleck /48V1/ ein 2. Moment der Absorptionslinie, M_2^0 , ermitteln:

$$M_2^0 = \overline{(B - B_0)^2} = \int (B - B_0) g(B) dB \quad (3.17)$$

$g(B)$ ist dabei die Linienformfunktion des Signals, die von der Statistik der lokalen Feld-Verteilung in der Probe abhängt. Die statische Linienbreite ΔB ist dann:

$$\Delta B = g_0 \sqrt{M_2^0} \quad (3.18)$$

Für den Linienformfaktor g_0 sind je nach Art der Verteilung nach Lorentz oder Gauß Werte von 1.15 oder 2.0 einzusetzen.

Ein Verfahren zur Ermittlung der Linienform aus dem NMR-Versuch findet man bei Petrakis /67P1/. Auch das 2. Moment kann direkt aus der Linie bestimmt werden /73A1/. Die Methode wird eingehender im Kapitel 6.1. erläutert.

Das im Experiment erhaltene 2. Moment kann nun mit dem theoretisch berechneten Wert für reine Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verglichen werden. Nach Van Vleck /48V1/ ergibt sich das 2. Moment des Meßkernes "i" in Anwesenheit anderer Kerne "s":

$$M_2^0(i) = \frac{3}{5} \gamma_i^2 \hbar^2 I_i(I_i + 1) \frac{Z_{ii} X_i}{a_i^6} + \frac{4}{15} \sum_s (\gamma_s^2 I_s(I_s + 1) \hbar^2 \frac{Z_{is} X_s}{a_{is}^6}) \quad (3.19)$$

M_2^0 hängt danach von den magnetogyrischen Verhältnissen γ_i , den Kernspins I und der Isotopenhäufigkeit x der in der Probe vorhandenen Kernspezies ab. Als Strukturparameter gehen die Gitterkonstante a und die Gittersumme ein (im Zinkblende-Gitter für gleiche Gitterposition der

Kerne "i" oder "s" : $z=115.6$; für ungleiche Positionen von "i" und "s": $z=660,6 / 57L1/$).

Im Falle der III-V-Halbleiter reicht der Mechanismus statischer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nicht allein zur Beschreibung der im Experiment beobachteten Linienbreite aus. Dort muß der Einfluß ungepaarter Leitungselektronen berücksichtigt werden. Bei der sogenannten Pseudo-Austauschkopplung /66E1/ finden Flip-Flop-Prozesse nicht nur direkt zwischen zwei benachbarten Spins statt, sondern auch durch Ramanstreuung eines Elektrons an zwei weiter voneinander entfernten Kernen. Dabei wird ein Leitungselektron durch Umklappen eines Spins in einen virtuellen angeregten Zustand überführt. Nachdem dieses Elektron im Leitungsband einen gewissen Weg zurückgelegt hat, wird die Energie an einen anderen Kern übergeben. Wenn die Ramanstreuung unter Beteiligung verschiedenartiger Kernspezies verläuft, stellt dieser Effekt einen Prozeß dar, der einer thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung durch Spin-Spin-Wechselwirkungen entgegenläuft. Die Meßkerne erfahren auf diese Weise noch stärkere lokale Felder, dadurch wird das 2. Moment größer und die Absorptionslinie breiter. Pseudo-Austausch-Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Kernen wirken in der Regel auf die Linienform, nicht auf das 2. Moment. Sie können eine Linienverschmälerung verursachen.

3.2.2. Statische Quadrupolwechselwirkungen

Kerne mit einem Spin $I > 1/2$ besitzen ein elektrisches Kernquadrupolmoment, welches als Maß für die Elliptizität der Ladungsverteilung im Kern aufgefaßt werden kann. Da diese im allgemeinen rotationssymmetrisch ist, kann der Quadrupoltensor durch eine einzige Richtungskomponente dargestellt werden:

$$Q = Q_{zz} \quad (3.20)$$

Das Quadrupolmoment Q ist eine Kernkonstante, typische Werte liegen in der Größenordnung von 10^{-28} m^2 (die Daten für die untersuchten Kerne findet man in Kapitel 4.).

In einem nicht homogenen elektrischen Feld E , können die Kernquadrupolmomente mit dem Gradienten des Feldes, V ,

$$V = -\frac{\partial E}{\partial z} \neq 0 \quad (3.21)$$

in Wechselwirkung treten. Ein solcher elektrischer Feldgradient (EFG) entsteht am Ort des Quadrupolkernes, wenn die Ladungsverteilung in der Kernumgebung Abweichungen von einer mindestens dreizähligen Rotationssymmetrie zeigt /57C1/. Aus diesem Grund verschwindet in einem idealen, perfekten kubischen Kristall der EFG. Wird diese Symmetrie jedoch durch Gitterdefekte oder Schwingungen (siehe Kap. 3.3.3.) erniedrigt, so tritt am Kernort ein EFG auf. Üblicherweise wird er durch einen Tensor 2. Stufe

beschrieben, mit sechs Komponenten in einem willkürlich festgelegten Koordinatensystem (X, Y, Z):

$$V_{ik} = \partial E / \partial k : (i, k: X, Y, Z) \quad (3.22)$$

Der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment mit dem EFG am Kernort lautet /50P1/:

$$\hat{H}_Q = \sum_k Q_{\cdot k} V_{\cdot k} \quad (3.23)$$

Für die Quadrupoloperatoren Q_k gilt

$$\begin{aligned} Q_0 &= A_0 \cdot (3\hat{I}_z^2 - I \cdot (I+1)) \\ Q_{\pm 1} &= A_0 \cdot (\hat{I}_z \hat{I}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{I}_z) \\ Q_{\pm 2} &= A_0 \cdot \hat{I}_{\pm}^2 \end{aligned} \quad (3.24),$$

und für die Operatoren des EFG

$$\begin{aligned} V_0 &= V_{zz} \\ V_{\pm 1} &= (V_{xz} \pm j \cdot V_{yz}) \\ V_{\pm 2} &= 0.5 \cdot (V_{xx} - V_{yy}) \pm j \cdot V_{xy} \end{aligned} \quad (3.25).$$

$$A_0 = eQ / (4I(2I-1))$$

$\hat{I}_z$ und $\hat{I}_{\pm}$: Spinoperatoren

Wählt man die Hauptachsen des Koordinatensystem so, daß die Bedingung $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ für den symmetrischen Tensor erfüllt ist, vereinfacht sich die Beziehung (3.25):

$$V_0 = V_{zz}; \quad V_{\pm 1} = 0; \quad V_{\pm 2} = 0.5 \cdot (V_{xx} - V_{yy}) \quad (3.26)$$

Im Falle axialer Symmetrie des EFG (nur ein Punktdefekt in der Umgebung des Quadrupolkerns) kann der Feldgradient allein durch die Komponente V_{zz} dargestellt werden. Abweichungen von dieser Symmetrie werden durch den Asymmetrieparameter (η) ausgedrückt:

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad (3.27)$$

Aus (3.23) wird so:

$$\hat{H}_Q = Q_0 V_0 + Q_{-2} V_{+2} + Q_{+2} V_{-2} \quad (3.28).$$

Einsetzen von (3.24), (3.26) und (3.27) und Ausklammern von V_{zz} liefert:

$$\hat{H}_Q = \frac{3}{4} \frac{v_Q}{I(2I-1)} \left[I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{6} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3.29)$$

mit $v_Q = (e \cdot Q \cdot V_{zz}) / h$ (Quadrupolkopplungskonstante) (3.30)

In dieser Arbeit werden Quadrupolwechselwirkungen durch einzelne Fremtteilchen in Nachbarschaft der Meßkerne diskutiert. Die Konzentration dieser zugesetzten Teilchen ist in der Regel so gering, daß die gleichzeitige Wirkung von zwei Gitterdefekten auf den Kern vernachlässigbar selten vorkommt. Aus diesem Grund kann grundsätzlich von dem Fall axialer Symmetrie des EFG ausgegangen werden ($\eta=0$). Damit vereinfacht sich der Quadrupol-Hamiltonoperator, und für die Energieeigenwerte $\langle m | \hat{H}_Q | m \rangle$ gilt:

$$E_m = \frac{3}{4} \frac{h v_Q}{I(2I-1)} \left[m^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right] \quad (3.31).$$

Die Beziehung (3.31) gilt für die reine Quadrupolaufspaltung in Abwesenheit äußerer Magnetfelder. Ein solches Spektrum ist in Abb. 3.2. für einen Kern mit $I=3/2$ wiedergegeben. Die Übergangsfrequenzen $\Delta\nu = \nu_m \rightarrow \nu_{m-1}$

$$\Delta\nu = \frac{3(2m-1)}{4I(2I-1)} \nu_Q \quad (3.32)$$

werden mit Methoden der Kernquadrupolresonanz-Technik (NQR) /63W1/ gemessen.

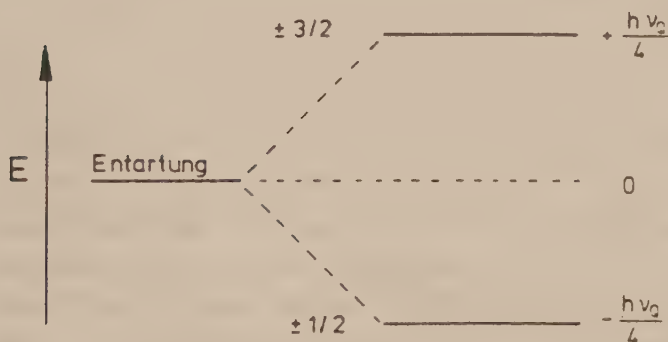


Abb.3.2.: Reine Quadrupolaufspaltung für einen Kern mit $I=3/2$

In Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes in z' -Richtung des Laborsystems (x', y', z') setzt sich der Spin-Hamilton-Operator aus (3.10) unter Vernachlässigung aller anderen Wechselwirkungen im starren Gitter nur aus dem Zeeman- (3.1) und Quadrupoloperator (3.22) zusammen:

$$\hat{H}_S = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q \quad (3.33)$$

Im folgenden soll nur der Fall betrachtet werden, daß die Zeeman-Aufspaltung größer ist als die Verschiebung der Energieniveaus durch reine Quadrupolwechselwirkung (vgl. Kap. 3.3.5.). Dann kann der Quadrupoleffekt als Störung n-ter Ordnung der Zeeman-Aufspaltung aufgefaßt werden:

$$A_0 = A_z^{(0)} + \sum_n A_n^{(n)} \quad (3.34),$$

also für eine Störungsrechnung 1. Ordnung:

$$A_0 = A_z^{(0)} + A_0^{(1)} \quad (3.35)$$

oder

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \quad (3.36)$$

Die Energiewerte $E_0^{(n)}$ erhält man aus den Beziehungen (3.3) und (3.31). Die wirkliche Lage der Energieniveaus E_0 folgt jedoch nicht direkt aus der Addition der Energieeigenwerte nach (3.36); denn diese Beziehung ist nur gültig, wenn die z-Achse des (axialsymmetrischen) EFG (von nun an V_{zz} bezeichnet) mit der z'-Achse des Laborsystems zusammenfällt. Dies trifft jedoch nur für Einkristalle in einer ganz bestimmten Orientierung im äußeren Magnetfeld B_0 zu. Deshalb müssen die Feldgradienten-Komponenten in das Laborsystem transformiert werden (vgl. /71K1/). Für den Fall axialer Symmetrie des Feldgradienten mit einem Winkel θ zwischen der Achse von V_{zz} und B_0 beträgt diese Orientierungsabhängigkeit $(3\cos^2\theta - 1)$. Die Störungsrechnung 1. Ordnung ergibt also die winkelabhän-

gige Verschiebung der Zeeman-Niveaus unter dem Einfluß von Quadrupolwechselwirkungen:

$$E_m = - \gamma \hbar B_0 m + \frac{3 \hbar v_Q}{4I(2I-1)} \left[m^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right] (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.37)$$

Für die Frequenzen des Übergangs $m \rightarrow m-1$ gilt daher:

$$\nu_{m,m-1} = \nu_L + \frac{3(2m-1)}{4I(2I-1)} \nu_Q (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.38)$$

Die Intensitäten verhalten sich wie:

$$J \sim (I + m) \cdot (I - m + 1) \quad (3.39)$$

Einsetzen in (3.38) zeigt, daß durch eine Quadrupolstörung 1. Ordnung der Übergang $(1/2 \rightarrow -1/2)$ (Zentralübergang) nicht verändert wird. Hingegen findet eine Verschiebung der anderen Übergänge zu sogenannten Satellitenlinien statt, wie in Abbildung 3.3. für einen Kern dem Spin $I=3/2$ in einem Einkristall mit einer maximal wirksamen Orientierung der V_{zz} -Achse, also $(3 \cos^2 \theta - 1) = 2$, illustriert.

Bei größeren statischen Quadrupoleffekten kommt es schließlich auch zur Verschiebung des Zentralübergangs. Dieser Vorgang wird durch das Ergebnis einer Störungsrechnung 2. Ordnung beschrieben /50P1, 53V1, 57C1/:

$$\nu_c = \nu_L + \frac{9}{64} \frac{2I+3}{4I^2(2I-1)} \frac{\nu_Q^2}{\nu_L} (1 - 9 \cos^2 \theta)(1 - \cos^2 \theta) \quad (3.40)$$

Es fällt auf, daß der Betrag der Verschiebung reziprok zu der Larmorfrequenz, bzw. dem äußeren Magnetfeld, ist;

außerdem gilt eine - im Vergleich zu den Effekten
1. Ordnung - andere Orientierungsabhängigkeit.

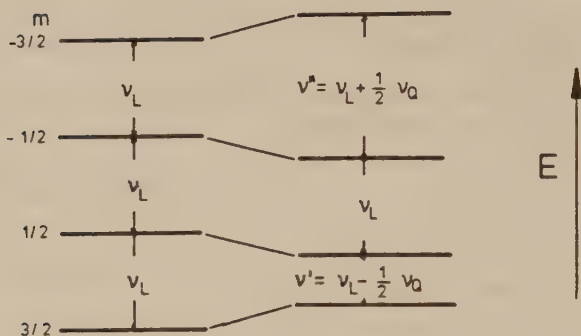


Abb.3.3.: Quadrupolstörung 1.Ordnung für einen Kern mit $I=3/2$ in
Anwesenheit eines äußeren Magnetfelds (Einkristall: $(3\cos^2\theta-1) = 2$)

Im Gegensatz zu einem Einkristall mit einer einheitlichen, wohldefinierten Achsenlage relativ zum äußeren Magnetfeld, findet man in einer Pulverprobe unterschiedliche Orientierungen der einzelnen Kristallite und damit verschieden ausgerichtete Kristallachsen. Bei einer statistischen Verteilung von Gitterfehlern kommt es daher auch zu einer Winkelverteilung der axialsymmetrischen Feldgradientenachsen. Die räumliche Orientierung von V_{zz} im Verhältnis zur z' -Richtung des Laborsystems ist proportional zum Raumwinkel θ zwischen EFG-Achse und Magnetfeld, und alle diese Einstellungen, $\sin\theta d\theta = \cos\theta$, sind in

einem genügend fein gemörserten Pulver gleich wahrscheinlich /45F1/. Da jede unterschiedliche Orientierung der Feldgradientenachse nach (3.38) und (3.40) eine andere Verschiebung in der Lage der Zeeman-Niveaus eines Kerns bewirkt, setzt sich das "Pulverspektrum" aus den verschieden stark verschobenen Einzelspektren der Kerne in den vielen Kristalliten zusammen.

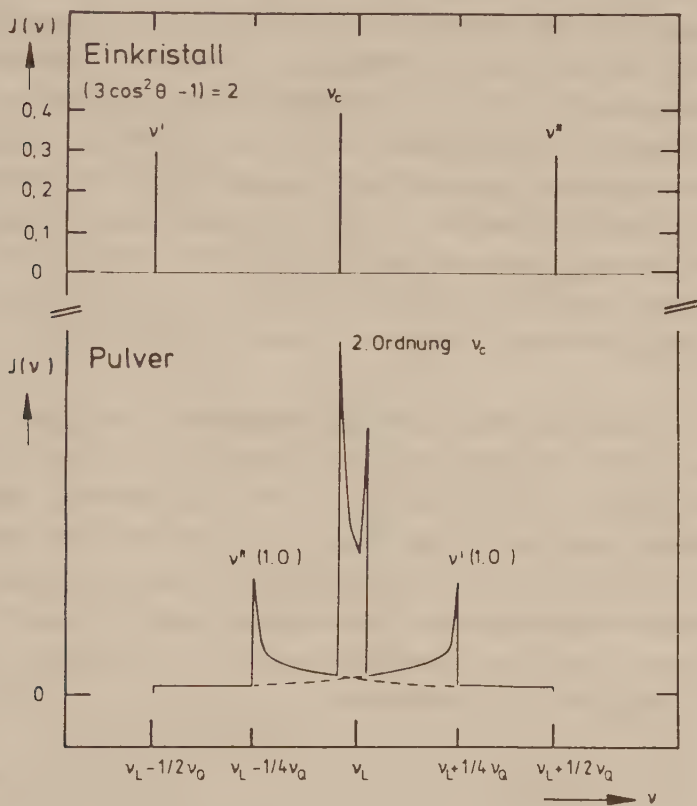


Abb.3.4.: Pulverspektrum für einen Kern mit $I=3/2$ und gegebener Quadrupolkopplungskonstante. Die Teilspektren für die einzelnen Übergänge sind eingezeichnet.

Für einen Kern mit dem Spin $I=3/2$ und gegebener Quadrupolkopplungskonstante ist ein solches Spektrum in Abb. 3.4. simuliert worden. Dazu wird zunächst die Frequenzverteilung aufgrund der möglichen Orientierungsabhängigkeit $(-1 \dots \cos\theta \dots +1)$ nach einer Störungsrechnung 1. Ordnung für jeden Satellitenübergang berechnet. Das erhaltene Teilspektrum wird für jede Frequenz mit der Intensität des Übergangs multipliziert. Analog wird für den Zentralübergang (Störung 2. Ordnung) verfahren. Schließlich werden alle Teilspektren zum Pulverspektrum überlagert. Vernachlässigt wird in all diesen Fällen die Verbreiterung des Pulverspektrums durch statische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Dies ist erlaubt, weil im Rahmen dieser Arbeit Quadrupolkopplungskonstanten im MHz-Bereich - also sehr viel größere Effekte als die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen - diskutiert werden /64C1/.

Die Größe des elektrischen Feldgradienten - und damit die Intensität der Quadrupolwechselwirkung - wird nach Cohen und Reif /57C1/ mit einem einfachen elektrostatischen Modell abgeschätzt. Der durch einen punktförmigen Defekt mit der Ladung Ze im Abstand d zum quadrupolempfindlichen Kern produzierte Feldgradient (hier: V_{zz}) ist in diesem Punktladungsmodell umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes:

$$V_{zz} \sim \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{d^3} \quad (3.41)$$

In einem Kristall mit der Dielektrizitätskonstante ϵ bewirkt jedoch das elektrische Feld der Punktladung auch eine Polarisierung, die ihrerseits zum lokal wirksamen

Feldgradienten beiträgt. Nach Cohen und Reif wird dieser Effekt durch einen Polarisationsfaktor p berücksichtigt:

$$p = (2\varepsilon + 3) / 5\varepsilon \quad (3.42)$$

Der lokale Feldgradient wirkt nun auf die Elektronenhülle der quadrupolempfindlichen Kerne und deformiert sie. Durch diesen Vorgang erfolgt eine Verstärkung des lokalen EFG am Kernort $/50S1/$, ausgedrückt durch einen Verstärkungs- oder Antishieldingfaktor $(1-\gamma_{\infty})$ (γ_{∞} : Sternheimer-Faktor). Aus (3.41) und (3.42) folgt also für den axial-symmetrischen Feldgradienten V_{zz} , hervorgerufen durch die effektive Überschußladung z_{eff} des Punktdefektes im Gitter:

$$V_{zz} = \frac{z_{eff} e p (1-\gamma_{\infty})}{4\pi\epsilon_0 d^3} \quad (3.43)$$

Aus (3.43) ist ersichtlich, daß die Quadrupolwechselwirkungen mit einem Abstandsgesetz (d^{-3}) für Effekte 1. Ordnung (3.38) und (d^{-6}) für 2. Ordnung (3.40) rasch mit zunehmender Entfernung eines Meßkerns von dem Defekt abklingen. Die meßbare Reichweite des Effektes beschränkt sich daher im allgemeinen auf die nähere Nachbarschaft des Gitterfehlers, etwa in der Größenordnung weniger Gitterkonstanten. Bei kleinen Defektkonzentrationen erfahren deshalb vergleichsweise wenige Kerne in einer Probe Verschiebungen ihrer Zeeman-Niveaus durch statische Quadrupolwechselwirkungen. Ein Einfluß auf die Linienform (bestimmt durch Dipol- und Pseudo-Austauschprozesse) ist daher für diese Fälle in der Regel nicht zu erwarten. Ist in der Probe die Konzentration der Gitterfehler hoch, so

überlagern sich die Wirkungssphären der elektrischen Feldgradienten, und nahezu alle Kerne spüren unterschiedlich wirksame statische Quadrupoleffekte. In einer solchen Pulverprobe überlagern sich nun zusätzlich die Pulverspektren für unterschiedlich wirksame (nicht mehr axialsymmetrische) elektrische Feldgradienten. Als Folge davon unterliegen die Zeeman-Verschiebungen 1. Ordnung einer so breiten Verteilung, daß die Übergänge der Beobachtung im Experiment entgehen. Unter diesen Bedingungen ist also nur der Zentralübergang zugänglich, und die Intensität des meßbaren Absorptionssignals sinkt (3.39).

3.3. Kernspin-Gitter-Relaxation

3.3.1. Bestimmung der Relaxationszeit T_1

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wurde im Verlauf dieser Arbeit ausschließlich mit der 90° - τ - 180° -Impulsmethode ("Inversion Recovery") bestimmt. Bei diesem Verfahren wird die Probe in ein starkes äußeres Magnetfeld B_0 gebracht. Senkrecht dazu befindet sich um die Probe eine weitere Spule. Durch einen resonanten Hochfrequenzimpuls mit bestimmter Dauer werden die Kerne in der Probe angeregt. In der Spule entsteht auf diese Weise ein B_1 -Feld ($B_1 \ll B_0$), das die z-Gleichgewichtsmagnetisierung (M_z^0) in ihre negative z-Richtung umklappt (180° -Impuls). Nach erfolgter Anregung beginnt die Relaxation, in deren Verlauf die z-Magnetisierung $M_z(t)$ wieder ihrem Gleichgewichtszustand M_z^0 entgegenstrebt (3.15).

Ziel des Experimentes ist es, den zeitlichen Verlauf der z-Magnetisierung $M_z(t)$ zu verfolgen, um daraus die Zeitkonstante T_1 für die Relaxation zu ermitteln. Dazu wird zu verschiedenen, vorher festgelegten Zeitpunkten $t=\tau$ die noch vorhandene Magnetisierung $M_z(t=\tau)$ durch einen weiteren HF-Impuls in die x-y-Ebene umgeklappt (90° -Impuls). Die Präzession der Magnetisierung führt zu periodischen Schwankungen des Magnetfeldes in x-Richtung und induziert dort in der auf Empfang geschalteten Probenspule eine Wechselspannung. Die Amplitude dieser Spannung ist der z-Magnetisierung zur Zeit $t=\tau$ proportional. Aus dem Verlauf von $M_z(t)$ kann häufig mittels der Bloch'schen Gleichung

für den Energiefluß vom Spinsystem an das Gitter (3.15) die Spin-Gitter-Relaxationszeit ermittelt werden, wenn man die Randbedingung $M_z(t=\tau=0) = -M_z^0$ berücksichtigt:

$$M_z(\tau) = M_z^0 (1 - 2 \exp(-\tau/T_1)) \quad (3.44)$$

Nach Einstrahlung des 90° -Impulses klingen auch die transversalen Magnetisierungen ab, und zwar mit der Zeitkonstanten für die Spin-Spin-Relaxation (siehe Kap. 3.2.1). $T_{2,\text{eff}}$ bestimmt daher auch den zeitlichen Verlauf des registrierten Signals, des sogenannten freien Induktionsabfalls (FID = free induction decay).

Die Instrumente zur Durchführung und Registrierung der T_1 -Messungen werden in Kapitel 4.1. beschrieben. Dort wird auch die Auswertung noch näher erläutert.

3.3.2. Relaxation über Quadrupolwechselwirkungen

Die Abbildung 3.5. zeigt die ungestörte Zeeman-Aufspaltung für einen Kern mit dem Spin $I=3/2$ in einem äußeren Magnetfeld. Bei der Anregung des Spinsystems durch Einstrahlung eines HF-Impulses mit der erforderlichen Resonanzfrequenz ω_L ändern sich die Besetzungszahlen in den Energieniveaus, die im Grundzustand einer Boltzmann-Verteilung unterlagen. Im Verlauf der Relaxation kehrt das Spinsystem in seinen ursprünglichen energiearmen Gleichgewichtszustand zurück, wenn die dazu notwendigen

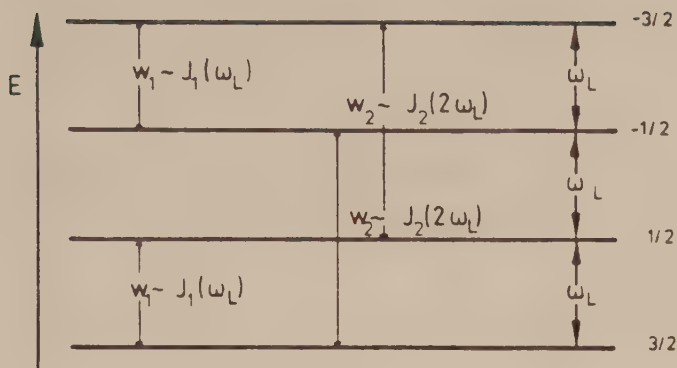


Abb. 3.5. : Übergänge im Spinsystem eines Kernes mit $I = 3/2$ für die dynamische Quadrupolrelaxation

Übergänge im Spinsystem durch Fluktuationen im Gitter induziert werden können. Die Relaxationsrate ist daher proportional zu den Übergangswahrscheinlichkeiten im Spinsystem. Für den in den III-V-Halbleitern dominierenden Relaxationsmechanismus durch Wechselwirkungen der Kernquadrupolmomente mit zeitlich schwankenden elektrischen Feldgradienten (siehe Kap. 3.1.2.) haben Cohen und Reif /57C1/ die Wahrscheinlichkeiten w_{mn} berechnet, daß ein Quant aus dem Energieniveau "m" in andere, bezeichnet mit "n", übergeht. Dazu behandelten sie die Übergänge im Spinsystem quantenmechanisch, während die Fluktuationen der elektrischen Feldgradienten im Gitter auf klassische Weise unter Verwendung einer Spektraldichtefunktion $J(\omega)$ erklärt wurden.

$$w_{mn} = \frac{\langle m | \hat{Q}_1 | n \rangle^2}{\hbar^2} J_1(\omega_{mn}) \quad (3.45)$$

mit

$$J_1(\omega_{nn}) = \int_{-\infty}^{+\infty} k_1(\tau) \cdot \exp(i\omega_{nn}\tau) d\tau \quad (3.46).$$

Die Spektraldichten $J_1(\omega_{nn})$ erhält man durch Fouriertransformation aus den sogenannten Autokorrelationsfunktionen $k_1(\tau)$:

$$k_1(\tau) = \overline{V_1^*(t) \cdot V_1(t+\tau)} \quad (3.47)$$

Diese beinhalten die Korrelation zwischen den zeitlichen Schwankungen des EFGs mit der mittleren Verweilzeit τ eines Gitterfehlers an einem bestimmten Kernort /48B1/. Die Fouriertransformation liefert eine Intensitätsverteilung der Frequenzen ω , mit denen die elektrischen Feldgradienten im Gitter fluktuieren. $J(\omega)$ enthält daher alle Informationen über dynamische Prozesse im Gitter, die zur Relaxation des Spinsystems führen.

Unter Verwendung der Quadrupoloperatoren nach (3.24) können die Übergangswahrscheinlichkeiten w_{nn} aus den Matrixelementen $\langle m|Q_2|n\rangle$ berechnet werden. Aus den Auswahlregeln ($\Delta m = \pm 1$) und ($\Delta m = \pm 2$) für die Änderung der magnetischen Quantenzahl m bei dynamischen Quadrupolwechselwirkungen erhält man im Falle eines Kernes mit $I=3/2$ die zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 (siehe Bild 3.5.).

$$w_1 = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 J_{2,1}(\omega)$$

$$w_2 = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 J_{2,2}(\omega') \quad (3.48)$$

Der Zentralübergang ($m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$) hat die Übergangswahrscheinlichkeit Null. Wenn die Quadrupolstörung, die zur Relaxation führt, klein ist gegen die Zeeman-Aufspaltung, kann die Verschiebung der Zeeman-Niveaus durch statische Effekte nach (3.38) vernachlässigt werden, und es gilt in guter Näherung:

$$J_{\pm 1}(\omega) = J_1(\omega_L)$$

$$J_{\pm 2}(\omega') = J_2(2\omega_L) \quad (3.49)$$

Da ω_1 im allgemeinen ungleich der Übergangswahrscheinlichkeit ω_2 ist, können diese Übergänge im Verlauf der Spin-Gitter-Relaxation zu Besetzungszahlverhältnissen führen, die nicht mehr mit einer Boltzmann-Verteilung zu beschreiben sind. Die Charakterisierung des Energiegehaltes im Spinsystem durch eine einheitliche "Spintemperatur" (Kap. 3.1.3.) versagt in solchen Fällen.

Als Folge davon verliert die Bloch-Gleichung für die Kernspin-Gitter-Relaxation (3.15) ihre Gültigkeit, und es muß mit Abweichungen von dem Zeitgesetz 1. Ordnung für die Relaxation (3.44) gerechnet werden. Für quadrupolempfindliche Kerne mit ungeradem Spin I ist nach Hubbard /70H1/ ein Relaxationsverhalten zu erwarten, das sich aus $(I+1/2)$ unterschiedlichen Exponentialtermen zusammensetzt.

Wenn jedoch die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 (Kap. 3.2.1) wesentlich kürzer ist als T_1 , gelingt durch "Flip-Flop-

Prozesse" eine sehr schnelle Energieverteilung innerhalb des Spinsystems. Dies hat zur Folge, daß die Besetzungszahlverhältnisse wieder einer Boltzmann-Verteilung - charakterisiert durch eine einheitliche neue Spintemperatur - unterliegen, ehe weitere Energie durch die Spin-Gitter-Relaxation aus dem System an die Umgebung abfließt. Unter diesen Bedingungen darf auch in komplizierten Spinsystemen für den Relaxationsmechanismus über dynamische Quadrupolwechselwirkungen ein einfaches Zeitgesetz 1. Ordnung erwartet werden /59H1, 79W1/. Allgemein erhält man in solchen Fällen für Messungen an einem Kern mit dem Spin I eine einheitliche Spin-Gitter-Relaxationsrate /82K1/:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{160} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{h} \right)^2 \{ J_1(\omega_L) + 4J_2(2\omega_L) \} \quad (3.50)$$

Die T_1 -Bestimmung aus dem Inversion-Recovery-Experiment darf dann nach der Beziehung (3.44) erfolgen.

3.3.3. Relaxation durch Gitterschwingungen

Durch Gitterschwingungen, periodische Auslenkungen der Gitterteilchen aus ihren Gleichgewichtslagen, entstehen zeitlich schwankende elektrische Feldgradienten, die ihrerseits über Wechselwirkungen mit den elektrischen Kernquadrupolmomenten Beiträge zur Spin-Gitter-Relaxation liefern können. Van Kranendonk /54V1/ hat 1954 ein Modell zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens durch Gitter-

schwingungen entwickelt, das 1960 durch Mieher /60M1, 62M1/ auf die Verhältnisse im Zinkblende-Gitter der III-V-Halbleiter ausgedehnt wurde. Es enthält einige Voraussetzungen:

- Die Auslenkungen der Gitterteilchen aus ihren Gleichgewichtslagen wirken wie Verschiebungen punktförmiger Ladungen. Sie erzeugen elektrische Feldgradienten, die proportional zur Größe der relativen Auslenkungen sind und nur auf die nächsten Nachbarn im Gitter wirken.
- Die Gitterschwingungen verhalten sich wie harmonische Oszillatoren.
- Die Häufigkeitsverteilung der Frequenzen aller Gitterschwingungen wird mit einer Debye-Verteilung angesetzt. Danach steigt die Intensität der Schwingung quadratisch mit zunehmender Frequenz, bis ein Grenzwert erreicht wird, bei dem alle möglichen Schwingungen im Gitter angeregt sind. Diese maximal mögliche Frequenz ω_0 wird durch die Debye-Temperatur θ_0 ausgedrückt:

$$\theta_0 = \hbar \omega_0 / k_B \quad (3.51)$$

Für die III-V-Halbleiter liegt θ_0 zwischen 300 und fast 500 K; daraus ergeben sich Werte für ω_0 um 10^{12} Hz.

Bei der quantenmechanischen Behandlung der Relaxation durch Gitterschwingungen werden die Feldgradientenoperatoren (3.25) des Quadrupol-Hamiltonoperators aus (3.23) einer Störungsrechnung unterzogen.

$$V_k = A_k + \sum_i A_{k1i} r_i + \sum_{ij} A_{k2ij} r_i r_j + \dots \quad (3.52)$$

Die Taylorreihe darf nach dem quadratischen Term abgebrochen werden, da die relativen Auslenkungen r klein sind. Der erste Term A_1 in (3.52) bezeichnet die statischen Feldgradienten, die keinen Einfluß auf die Relaxation haben.

Der zweite Summand berücksichtigt den sogenannten "direkten Prozeß", bei dem die zur Schwingungsanregung notwendige Energie direkt der Zeeman-Energie entspricht. Nur Gitterschwingungen, deren Frequenzen im Bereich der Larmorfrequenz liegen (etwa 10^8 Hz), tragen bei diesem Mechanismus zur Relaxation bei. Aus der Debye-Verteilung ist jedoch ersichtlich, daß die Häufigkeit der Gitterschwingungen mit solchen Frequenzen im Spektrum zu vernachlässigen ist.

Für die Relaxation über Gitterschwingungen dominiert der Prozess der "Raman-Phononen-Streuung", der durch den dritten Term in (3.52) beschrieben wird. Bei diesem Mechanismus vollführt ein Oszillator eine Phononenemission und -Absorption, während im Spinsystem Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ und $\Delta m = \pm 2$ stattfinden. Da unter Beteiligung dieses Prozesses die Energie aus dem Spinsystem an jede Schwingung beliebiger Frequenz übertragen wird, können alle Gitterschwingungen zur Relaxation beitragen. Daß die Frequenzen der hauptsächlich an der Relaxation beteiligten Gitterschwingungen im allgemeinen um drei bis vier Größenordnungen höher liegen als die Larmorfrequenz, hat zur Folge, daß hier die Relaxationsraten nicht von der Meßfrequenz, bzw. der Größe eines äußeren Magnetfeldes abhängen. Die Berechnung der Relaxationsraten geschieht

über Übergangswahrscheinlichkeiten im Spinsystem nach (3.45) unter Berücksichtigung der Spektraldichte für die Gitterschwingungen. Für die III-V-Halbleiter fand Mieher im Falle der Relaxation unter Existenz einer einheitlichen Spintemperatur:

$$\frac{1}{T_1} = C \frac{T^2}{\theta_0^2} E(T/\theta_0) \quad (3.53)$$

In die stoffspezifische Konstante C,

$$C = 631,21 \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{e^2 \beta Q}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^{10} v^3 a_0^3 \delta^2} \quad (3.54),$$

gehen die mittlere Auslenkung r , die Gitterkonstante a_0 , die Kristalldichte δ und die Schallgeschwindigkeit v , sowie der Kernspin I , das Quadrupolmoment Q und ein dem Sternheimer-Faktor (3.43) analoger Verstärkungsfaktor β ein. Die Funktion $E(T/\theta_0)$ berücksichtigt die nicht vollständige Anregung aller Gitterschwingungen unterhalb der Debye-Temperatur. Für Messungen im Bereich $T > \theta_0$ wird $E(T/\theta_0)$ gleich 1. Dann hängt der Gitterschwingungsbeitrag zur Relaxationsrate - wie er an reinen, undotierten Proben gemessen wird - quadratisch von der absoluten Temperatur ab.

McNeil /76M1,76M2/ hat die Theorie der Relaxation über Gitterschwingungen für die III-V-Halbleiter weiter verfeinert, indem er das Debye-Spektrum für die Frequenzverteilung durch die Summe der Frequenzverteilungen für optische und akustische Phononen ersetzte. Diese Korrektur bezieht sich jedoch nur auf den Bereich tiefer Temperaturen ($T < \theta_0$).

3.3.4. Relaxation durch die Diffusion von Fremdteilchen

Die Beschäftigung mit dem Einfluß diffundierender Fremdteilchen auf die Relaxation in den III-V-Halbleitern bildet den zentralen Teil dieser Arbeit. Ein beweglicher Gitterfehler erzeugt zeitlich fluktuierende elektrische Feldgradienten, die durch Quadrupolwechselwirkungen zur Relaxation beitragen, wenn der Energiefluß vom Spinsystem an das Gitter durch Platzwechselvorgänge induziert werden kann. Die temperaturabhängige Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit kann daher in Fällen, in denen die Sprungfrequenzen der Fremdteilchen in der Größenordnung der Larmorfrequenz liegen, Aufschlüsse über deren Diffusion in Festkörpern geben.

Die gemessenen Relaxationsraten hängen nach der Beziehung (3.50) von den Spektraldichten $J_1(\omega_L)$ und $J_2(2\omega_L)$ ab. Diese wiederum können zerlegt werden in einen zeitunabhängigen Anteil, der die Intensität der wirksamen Feldgradienten beschreibt, und in einen zeitabhängigen Term, der Mechanismus und Dynamik der Platzwechselvorgänge enthält. Aus (3.46) und (3.47) wird so:

$$J_i(\omega_{nn}) = \overline{V_i(t) \cdot V_{-i}(t)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \cdot \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (3.55)$$

Die im Festkörper statistisch verteilten Gitterfehler tragen wegen ihrer unterschiedlichen Entfernungen zu einem quadrupolempfindlichen Meßkern mit verschiedener Wirksamkeit zur Relaxation bei. Die durchschnittliche Wirksamkeit erhält man, wenn über alle möglichen Fehler-

bzw. EFG-Konfigurationen gemittelt wird. Der erste Term in (3.55), $\overline{V_1(t) V_{-1}(t)}$, hat daher die Form eines quadratischen Mittelwertes. Unter Zugrundelegung des Punktladungsmodells von Cohen und Reif /57C1/ mit der Beschreibung des elektrischen Feldgradienten V (vgl. (3.43)) durch

$$V = \beta \cdot z_{\text{eff}} \cdot e / r^3 \quad (3.56)$$

erhält man den quadratischen Mittelwert im Prinzip aus einer kontinuierlichen Verteilung zwischen dem am nächsten möglichen Abstand d bis zum Rand des Festkörpers (∞):

$$\overline{V_1(t) V_{-1}(t)} = \int_d^{\infty} (\beta \cdot z_{\text{eff}} \cdot e / r^3)^2 \cdot r^2 dr \quad (3.57)$$

Nicht berücksichtigt in (3.57) wurde zum Zweck der Anschaulichkeit die Mittelung über alle Winkeleinstellungen zwischen der Magnetfeld- und den Feldgradientenachsen (vgl. Kap. 3.2.2.). Für N_f Gitterfehler in einem Volumen V ergibt (3.57):

$$B = \overline{V_1(t) V_{-1}(t)} = \overline{V_2(t) V_{-2}(t)} = \frac{8\pi}{45} \frac{\beta^2 e^2 z_{\text{eff}}^2}{d^3} \frac{N_f}{V} \quad (3.58)$$

Mit

$$\beta = 2 \cdot (1 - \gamma_{\infty}) \cdot p / (4\pi\epsilon_0) \quad (3.59),$$

(vgl. 3.43), und

$$N_f / V = x_f \cdot z' / a^3 \quad (3.60),$$

wobei z' die Anzahl der Kernspins in einer kubischen Elementarzelle mit der Gitterkonstanten a , und x_f der Stoffmengenanteil der Gitterfehler ist, erhält man die Konstante B der dynamischen Quadrupolrelaxation:

$$B = \frac{32\pi}{45} \frac{(1-\gamma_\infty)^2 p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{z'^2 e^2}{d^3} \frac{z' x_f}{a^3} \quad (3.61)$$

Der Fluktuationsanteil der Spektraldichte, häufig auch nur mit "Spektraldichte" bezeichnet,

$$j_1(\omega_{\pm}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \cdot \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (3.62)$$

enthält Dynamik und Charakter des Platzwechselmechanismus'. Der einfachste Ansatz für eine Spektraldichte entstammt der grundlegenden Arbeit von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP-Modell) /48B1/ für zufällige, voneinander unabhängige Sprünge im Gitter und wurde ursprünglich für magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entwickelt. Die Korrelationsfunktion wird in diesem Modell durch ein einfaches Exponentialgesetz ("Debye-Ansatz") beschrieben:

$$k_1(t) = k_1(0) \exp(-t/\tau), \quad G(\tau) = \exp(-t/\tau) \quad (3.63)$$

τ ist in (3.63) die mittlere Verweilzeit eines Gitterfehlers auf seinem Platze. Aus dieser Beziehung folgt für die Fluktuationsanteile der Spektraldichten j_1 :

$$j_1(\omega_L) = \frac{2\tau}{1 + (\omega_L\tau)^2} \quad (3.64)$$

und

$$j_2(2\omega_L) = \frac{2\tau}{1 + (2\omega_L\tau)^2} \quad (3.65)$$

Häufig werden die Fluktuationsanteile der Spektraldichte mit ω_L multipliziert und gemäß (3.50) zusammengefaßt:

$$j(\omega_L \tau) = \frac{\omega_L \tau}{1 + (\omega_L \tau)^2} + \frac{4 \omega_L \tau}{1 + 4(\omega_L \tau)^2} \quad (3.66)$$

Durch Einsetzen von (3.66) und (3.61) in (3.50) erhält man eine Beziehung, die den Einfluß der Fremdteilchendiffusion auf die Relaxationsrate (nach BPP) beschreibt:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{160} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \frac{2B}{\omega_L} j(\omega_L \tau) \quad (3.67)$$

oder

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_f = \frac{2\pi}{25} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{(1-\gamma_\infty)^2 \rho^2 z_{FH}^2 e^2}{d^3} \frac{z'x_i}{a_0^2} \frac{1}{\omega_L} j(\omega_L \tau) \quad (3.68)$$

Trägt man $j(\omega_L \tau)$ aus (3.66) gegen $(\omega_L \cdot \tau)$ für vorgegebene Larmorfrequenzen auf (in Abb. 3.6. gegen $\log(\omega_L \tau)$), so durchläuft diese Funktion ein Maximum bei

$$1/\tau_{max} = 1.62 \omega_L \quad (3.69)$$

Da die mittlere Verweilzeit τ umkehrt proportional zur mittleren Sprungfrequenz ν_i der Gitterfehler ist, wird aus (3.69):

$$\nu_{f,max} = 1.62 \omega_L \quad (3.70)$$

Um die Temperaturabhängigkeit für die Platzwechselvorgänge der Gitterfehler, d.h. die der mittleren Sprungfrequenzen zu erhalten, werden die temperaturabhängigen

Messungen der Relaxationsraten einer Substanz mit dem Fluktuationsanteil der Spektraldichte angepaßt. Das Verfahren wird im Abschnitt 4.2.2. näher erläutert.

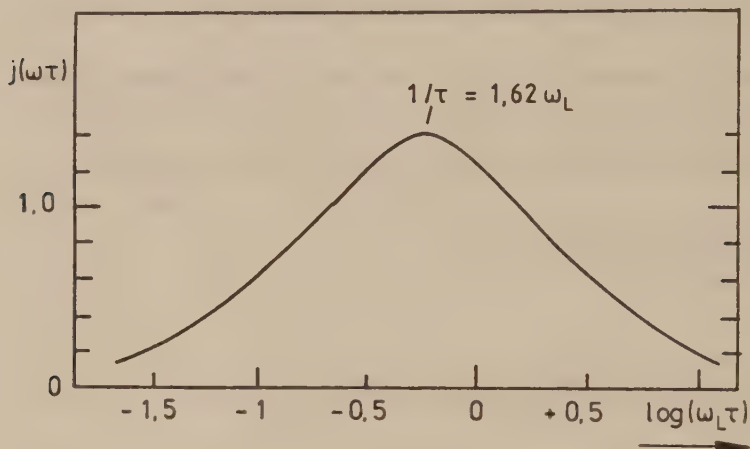


Abb. 3.6.: Fluktuationsanteil der BPP-Spektraldichte in Abhängigkeit von $(\omega \cdot \tau)$

Für die T_1 -Experimente zur schnellen Diffusion in den III-V-Halbleitern, in denen wegen der sehr langsamen Selbstdiffusion nur die schnellen Platzwechselforgänge im Zwischengitter /84B1/ (Kap. 2., Kap. 7) der Beobachtung zugänglich sind, reicht die Spektraldichte nach BPP häufig in guter Näherung zur Beschreibung der schnellen Diffusion aus /84T1/. Derartige Fremtteilchensprünge weisen keine Korrelation zur Gitterdiffusion auf, und für eine homogene Verteilung der Defekte in genügend geringer Konzentration ist auch die Voraussetzung erfüllt, daß die Sprünge zufällig und voneinander unabhängig stattfinden. Die BPP-Spektraldichte enthält jedoch keine Abhängigkei-

ten von der Sprunglänge und der Gitterstruktur. Diese Parameter berücksichtigt der mathematisch wesentlich aufwendigere Ansatz von Torrey /53T1, 54T1/, ebenfalls für unkorrelierte Defektbewegungen im Gitter. Danach gilt für die Spektraldichte (vgl. (3.55) und (3.61)):

$$J(\omega) = B \cdot \tau \cdot G(k, \omega\tau) \quad (3.71)$$

mit

$$G(k, \omega\tau) = \int_0^{\infty} J_{3/2}^2(kx) \frac{1 - \frac{\sin x}{x}}{\left[1 - \frac{\sin x}{x}\right]^2 + \omega^2 \tau^2} \frac{dx}{x} \quad (3.72)$$

$J_{3/2}(kx)$ ist eine Besselfunktion der Ordnung 3/2:

$$J_{3/2}(kx) = \sqrt{\frac{2}{\pi kx}} \left[\frac{\sin(kx)}{kx} - \cos(kx) \right] \quad (3.73)$$

$G(k, \omega\tau)$ kann analytisch nicht berechnet werden und muß zur numerischen Bestimmung in eine Taylorreihe /63R1/ entwickelt werden. Die Gitterstruktur und die Sprungweite l werden durch den Parameter k berücksichtigt:

$$k^3 = (4/3) \pi z_1 s \cdot a^{-3} l^{-3} (z_{1s} \cdot f_1 \cdot a^{-6})^{-1} \quad (3.74)$$

Die Gittersumme $(z_{1s} \cdot f_1 \cdot a^{-6})$ (vgl. Kap. 3.2.1.) hängt dabei ab von der Position des Fremdteilchens im Zinkblende-Gitter. Für einen Zwischengitterplatz in tetraedrischer Umgebung zum Meßkern ist $z_{1s} = 660,6$, in oktaedrischer Position gilt $z_{1s} = 422,06$ /57L1/. Die Auswertung der T_1 -Messungen mit Hilfe der Torrey-Spektraldichte erfolgt analog zur BPP-Methode (siehe Abschnitt 4.1.3.).

3.3.5. Dynamische Quadrupol-Wechselwirkungen in Anwesenheit statischer Quadrupol-Effekte

3.3.5.1. Problemstellung

Bei der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Spin-Gitter-Relaxation durch dynamische Quadrupol-Wechselwirkungen aufgrund der Bewegung von Fremtteilchen im Gitter wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß sich diese Prozesse nur in einem System mit äquidistanter Zeeman-Energieniveaus abspielen. Dann sind die Frequenzen für alle unterschiedlichen Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ mit ω_L und $\Delta m = \pm 2$ mit $2\omega_L$ gleich. Dies führt zu einem Relaxationsverhalten über eine Spektraldichte $j(\omega_L)$, die nach (3.66) nur von der Larmorfrequenz abhängt.

Strenggenommen kann dieser Fall jedoch nie eintreten, da dynamische Quadrupoleffekte nicht von statischen zu trennen sind. Derselbe elektrische Feldgradient, der für die Spin-Gitter-Relaxation verantwortlich ist, bewirkt intern in der Umgebung des Meßkernes auch eine Verschiebung der Kern-Zeeman-Niveaus, wie in Abschnitt 3.2.2. bereits dargelegt wurde. Die daraus resultierenden Übergangsfrequenzen unterscheiden sich von der Larmorfrequenz. Das kann sowohl zu Problemen bei der Anregung des Spinsystems führen und außerdem Auswirkungen auf das Relaxationsverhalten haben.

Anhand von Abb. 3.7 soll der Einfluß der Zeeman-Niveau-Verschiebung durch statische Quadrupoleffekte auf die Spin-Gitter-Relaxation verdeutlicht werden. Aufgetragen

ist dort der Fluktuationsanteil der dreidimensionalen Spektraldichte $j(\omega, \tau)$ nach BPP für einfach exponentielle Magnetisierungsverläufe gegen die Frequenz ω' und den Logarithmus der Verweilzeit τ eines Teilchens auf einem Gitterplatz:

$$j(\omega, \tau) = \omega_L \tau / (1 + (\omega, \tau)^2) + 4 \cdot \omega_L \tau / (1 + 4 \cdot (\omega, \tau)^2) \quad (3.75)$$

Bei der Auswertung einer Meßreihe entspricht $\log(\tau)$ der Temperatur T der Probe in der gezeigten Weise. In Abhängigkeit von $\log(\tau)$ durchlaufen die Spektraldichten für jedes ω' ein Maximum, das mit zunehmender Frequenz mehr

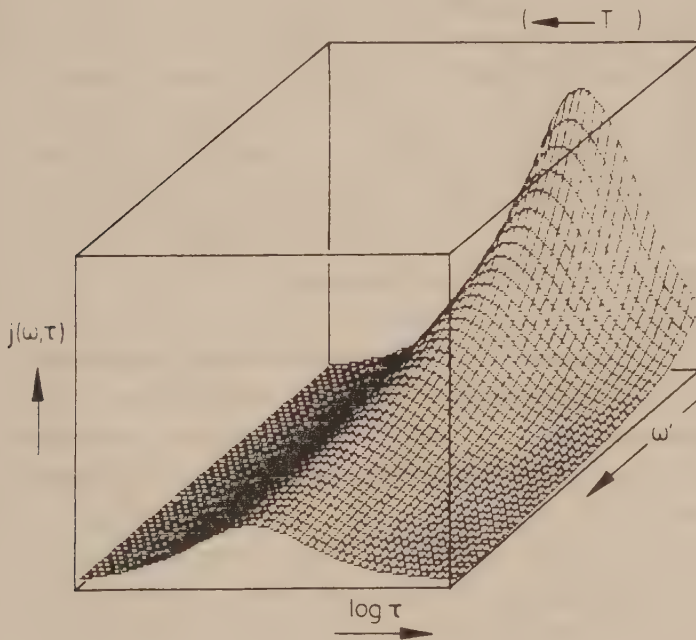


Abb.3.7 : Dreidimensionale Spektraldichte $j(\omega, \tau)$ nach (3.75)

zu kürzeren Verweilzeiten (also höheren Temperaturen) verschoben wird. Die Höhe ist umgekehrt proportional zur Frequenz (3.68). Abb. 3.8. verdeutlicht dies noch einmal in einer Projektion in die $\log \tau$ - $j(\omega, \tau)$ -Ebene für drei unterschiedliche Frequenzen.

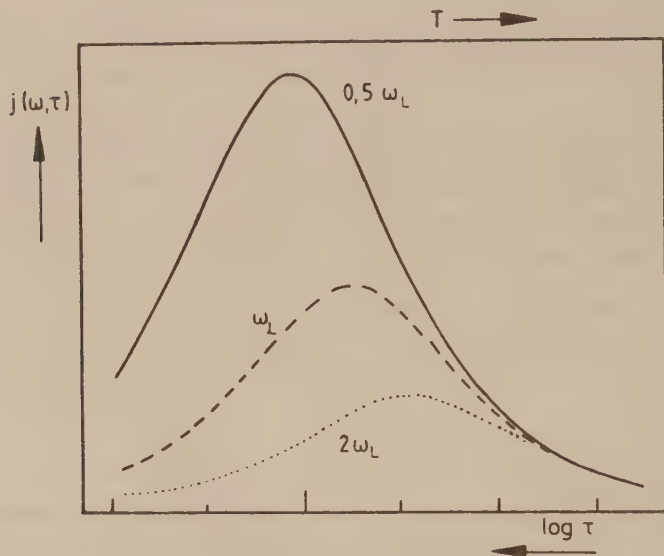


Abb.3.8.: Spektraldichte $j(\tau)$ für drei Frequenzen

Wenn keine statischen Quadrupol-Störungen vorliegen, entspricht ω' der Larmorfrequenz; zu jedem τ läßt sich ein definierter Wert der Spektraldichte, bzw. durch Multiplikation mit dem Vorfaktor A , der Relaxationsrate ermitteln:

$$(1/T_1), (\tau) = A \cdot j(\omega_L, \tau) \quad (3.76)$$

Beim Auftreten statischer Quadrupoleffekte setzt sich die Relaxationsrate aus den Einzelbeiträgen der Spektral-

dichten $j(\omega_m, \tau)$ für die unterschiedlichen Frequenzen zusammen, welche zusätzlich mit den Intensitäten der betreffenden Übergänge $I(m)$ gewichtet werden müssen. Bei einer Messung erhält man in einem solchen Fall nur ein "mittleres T_1 ":

$$1/T_1(\tau) = A \cdot \sum_m (j(\omega_m, \tau) \cdot I(m)) \quad (3.77)$$

Eine Berechnung der Verweilzeiten τ , bzw. der Sprungfrequenzen aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate kann dann nicht mehr in der üblichen Weise nach Gleichung (3.68) vorgenommen werden. Hinzu kommt, daß der Faktor "A", der normalerweise aus den Meßdaten bestimmt wird, den wirksamen mittleren elektrischen Feldgradienten für die Relaxation enthält. Hingegen werden die kurzzeitig statisch wirkenden Quadrupoleffekte durch einen lokalisierten Punktfehler in einem bestimmten Abstand vom Meßkern, also durch einen definierten zeitunabhängigen Feldgradienten (keinen Mittelwert!) hervorgerufen. Man kann aber aus den Messungen der Relaxationsraten ausreichend Daten gewinnen, mit denen der statisch wirksame Feldgradient - erzeugt durch ein Fremtteilchen im Augenblick seiner Position in nächster Nachbarschaft zum Meßkern - bestimmt werden kann. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die aus der Störungsrechnung erhaltenen, quadrupol-verschobenen Frequenzen ω_m abhängig von der Größe des elektrischen Feldgradienten sind. Der Vorfaktor "A" und natürlich die Frequenzen ω_m können also nicht in einem Schritt korrekt aus der Beziehung (3.77) erhalten werden, sondern sind erst durch ein Iterationsverfahren zugänglich.

Die theoretische Behandlung dieses Problems mit dem Ziel, den tatsächlichen Einfluß des Effektes auf die Relaxation abzuschätzen, erfordert Fallunterscheidungen:

- Gegenüber Frequenzverschiebungen, die mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die Larmorfrequenz, ist die Spektraldichte sehr unempfindlich /57C1/. Hier kann nach dem üblichen Verfahren für ungestörte Zeeman-Aufspaltungen ausgewertet werden.
- Wenn der statische Quadrupoleffekt groß im Vergleich zur Larmorfrequenz ist, muß die Zeeman-Aufspaltung als Störung der reinen Quadrupol-Resonanzlinien aufgefaßt werden. Die für die Relaxation effektiven Frequenzen können dann sehr verschieden von der Anregungsfrequenz sein. Solche Zustände sind eventuell dann für den Relaxationsprozeß ineffektiv, wenn andere Mechanismen die Emission wirkungsvoller induzieren - wie z.B. Platzwechselvorgänge in weiterer Entfernung vom Meßkern, die einen wesentlich kleineren elektrischen Feldgradienten am Kernort erzeugen.

Das trifft wohl auch für Systeme mit vergleichbar großer Zeeman- und Quadrupolaufspaltung zu. Wenn hier die Relaxation sowohl über die Quadrupolresonanzen als auch über die - durch weiter entfernte, fluktuierende Gitterfehler - nur wenig verschobenen Zeeman-Frequenzen erfolgt, und beide Mechanismen vergleichbare Beiträge zur Relaxationsrate liefern, muß unter Umständen mit sehr komplizierten Zeitgesetzen für den Magnetisierungsverlauf gerechnet werden. Ein Beispiel dafür sind

wahrscheinlich Messungen an ^{115}In in Indiumarsenid mit Kupfer-Zusatz bei niedrigen Frequenzen $/84\text{Tl}, 86\text{Tl}/$ (Kap. 7.3.1.). Die Bestimmung der Relaxationszeit aus solchen Messungen ist im allgemeinen sehr problematisch, daher sollen sie an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden.

- Schließlich kann der statische Quadrupoleffekt kleiner sein als die Zeeman-Aufspaltung, aber dennoch zu groß, um vernachlässigt zu werden. Bei solchen Zuständen liefert die Behandlung durch eine Störungsrechnung erster oder zweiter Ordnung sinnvolle Ergebnisse. Diese Verfahrensweise wird im folgenden geschildert.

Zuvor soll aber noch erläutert werden, warum T_1 -Messungen an solchen Systemen überhaupt möglich sind. Die Anregung der Kerne erfolgt nämlich mit einer scharfen Frequenz (für durchschnittliche Impulslängen mit einer Frequenzbreite von etwa 40 kHz), daß selbst in nur geringfügig gestörten Spinsystemen die Resonanzbedingung für die Absorption nicht mehr erfüllt sein kann. Wenn die Fremtteilchen in allerdings nicht allzu hoher Konzentration (etwa $< 100\text{ppm}$) im Gitter vorliegen, befinden sich die meisten Kerne im ungestörten Zustand. Außerdem ist die Impulszeit, in der die Hochfrequenz eingestrahlt wird, in den betrachteten Fällen mit etwas mehr als 10^{-4} Sekunden wesentlich länger als die durchschnittliche Verweildauer der Teilchen von weniger als 10^{-7} Sekunden; während der Anregung führt jedes Fremdatom im Durchschnitt also über 1000 Sprünge im Gitter durch. Das heißt, daß in diesem Zeitraum praktisch jeder Kern irgendwann eine ungestörte

Umgebung besitzt und in den angeregten Zustand überführt werden kann. Bei sehr hohen Fremdteilchen-Konzentrationen oder vielen statischen Versetzungen in einem Kristalliten gilt dies nicht mehr, und es kann durchaus zu Problemen durch starke Intensitätsverluste durch nicht vollständige Anregung des Spinsystems bei der Messung kommen.

3.3.5.2. Ein Modell für das Relaxationsverhalten

Der Einfluß statischer Quadrupolwechselwirkungen auf die Kernspin-Gitter-Relaxation durch die Diffusion von Fremdteilchen soll unter den folgenden Voraussetzungen abgeschätzt werden:

- Der Quadrupoleffekt muß mittels einer Störungsrechnung höchstens zweiter Ordnung auszudrücken sein (siehe 3.2.2.).
- Während der Relaxation sollte das Besetzungsverhältnis im Spinsystem mittels einer Spintemperatur zu beschreiben sein. Diese Einschränkung ist notwendig, da für Kerne mit einem Kernspin $I > 5/2$ bisher keine theoretisch begründete Konzepte einer Auswertung bei Abweichung von einem Zeitgesetz erster Ordnung für den Magnetisierungsverlauf vorliegen /82B1,82B2/. Für die Existenz der Spintemperatur gelten die Bedingungen aus Kap. 3.3.2.. Die Flip-Flop-Prozesse können dabei freilich nur zwischen Kernen mit ungestörten Zeeman-Niveaus ablaufen. Wie aus der Argumentation zur Meßbarkeit am

Ende des letzten Abschnitts hervorgeht, kann diese Voraussetzung aber bei niedrigen Fremdteilchen-Konzentrationen erfüllt werden.

- Die Relaxationsraten sollen aus der Beziehung (3.67) für die durch statische Quadrupolwechselwirkungen verschobenen Frequenzen ω_m bestimmt werden:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{160} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \frac{2B}{\omega_L} \sum_m j_1(\omega_m, \tau) I(m) \quad (3.78)$$

Bezüglich $j_1(\omega_m, \tau)$ für den Übergang $m \rightarrow m \pm 1$ ist diese Vorgehensweise korrekt; sie stellt jedoch gegenüber der Annahme $j_2(2\omega_m, \tau)$ für $m \rightarrow m \pm 2$ nur eine Näherung dar, die gemacht werden mußte, um Rechnungen überhaupt durchführen zu können: Schon für den Kernspin $I=3/2$ liefert die Störungsrechnung fünf mögliche, unterschiedliche Frequenzen für die Übergänge in einem Einkristall. Eine Bilanz der Besetzungszahländerungen in den einzelnen Niveaus während der Relaxation (s. Kap. 3.3.2.) scheitert an algebraisch sehr aufwendigen, nichtlinearen Gleichungssystemen. Im Mittel jedoch sind die hier gerechneten Übergänge $m \rightarrow m \pm 2$ nicht sehr verschieden von den tatsächlichen Frequenzen, so daß diese Vereinfachung gerechtfertigt werden kann.

- Die Spektraldichte nach BPP (3.66) soll verwendet werden. Bisherige Auswertungen hatten gezeigt $/84T_1, 86T_1/$, daß im Falle schneller Diffusion im Zwischengitter die BPP-Spektraldichte im Rahmen der Meßgenauigkeit keine anderen Ergebnisse liefert als das wesentlich rechenaufwändigere Modell von Torrey.

- Der elektrische Feldgradient soll nach dem Punktladungsmodell abgeschätzt werden. Es wird nur der Fall axialer Symmetrie - gültig für kleine Fremdteilchen-Konzentrationen - berücksichtigt. Dann kann der Feldgradiententensor für den statischen Effekt durch eine einzige Komponente $V_{zz}(\text{stat.}) = V_{zz}$ dargestellt werden (Kap. 3.2.2.):

$$V_{zz} = \frac{z_{\text{eff}} e p (1 - \gamma_{\text{eff}})}{4\pi \epsilon_0 d^3} \quad (3.79)$$

Das Produkt aus z_{eff} und $(1 - \gamma_{\text{eff}})$ wird für reine Zeeman-Aufspaltung aus der T_1 -Messung am Relaxationsratenmaximum bestimmt:

$$\frac{1}{T_1} = A \cdot j(\omega_L, \tau) \quad (3.80)$$

$$A = \frac{2\pi}{25} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{h} \right)^2 \frac{z^2 e^2 p^2 (1 - \gamma_{\text{eff}})^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 d^3} \frac{x_f z'}{d_0^3 \omega_L}$$

Für den Wert "d" wird der nächste Abstand zwischen dem Gitterfehler und Meßkern eingesetzt. Dieser letzte Schritt bedarf noch einer Begründung. Bei der Herleitung von (3.68) bzw. (3.80) aus dem Punktladungsmodell (Kap. 3.3.4.) wurde berücksichtigt, daß alle Sprünge eines Fremdteilchens im Gitter - auch diejenigen in großer Entfernung von dem quadrupolempfindlichen Kern (vgl. (3.57)) - mit unterschiedlicher Wirksamkeit zur Relaxationsrate beitragen. Große statische Quadrupoleffekte entstehen jedoch nur durch Gitterfehler in unmittelbarer Nachbarschaft zum Meßkern, in weiterer Entfernung sind sie nach (3.38) und (3.79) von vergleichsweise geringer Bedeutung. Um den Einfluß auf die Rela-

xation durch Fremtteilchen-Sprünge in nächster Nachbarschaft (Abstand $d = d_1$) gegenüber der Wirkung aller anderen Platzwechselvorgänge in größerer Entfernung abzugrenzen, wird zunächst der Beitrag aller Sprünge - einschließlich derer in nächster Nachbarschaft - durch Einsetzen von $d = d_1$ in die Beziehung (3.80) bestimmt. Der Relaxationsanteil aller Sprünge im Gitter - ohne Beteiligung der Gitterfehler in der nächsten Nachbarschaft des Meßkerns - kann erhalten werden, indem man in die Gleichungen (3.80) statt des Abstandes d_1 die Entfernung $d = d_2$ zum übernächsten Nachbarn einsetzt. Für die Zinkblende-Struktur mit einem Zwischengitterplatz in tetraedrischer Umgebung des Meßkerns erhält man $(d_1/d_2) = (3/11)^{1/2}$. Daraus folgt, daß die Platzwechselvorgänge in der nächsten Nachbarschaft des Meßkerns allein etwa sieben mal effektiver für die Relaxation sind als alle anderen Sprünge in weiterer Entfernung zusammengekommen. Dies bedeutet, daß zur Relaxation des Spinsystems überwiegend die Kerne beitragen, die auch die größte statische Quadrupolstörung erfahren. Für die Behandlung des Problems wird daher die Näherung eingesetzt, daß die Verschiebung der Zeeman-Niveaus durch statische Quadrupolwechselwirkungen in allen zur Relaxation beitragenden Kernen gleich groß ist.

Bei der Simulation des Relaxationsverhaltens unter den genannten Voraussetzungen soll zunächst der Fall maximaler Quadrupolstörung, wie er bei einer bestimmten Orientierung eines Einkristalls im Magnetfeld (s. Kap. 3.2.2.) auftritt, behandelt werden. Die Berücksichtigung der

Verhältnisse in polykristallinen Proben erfolgt nach dem gleichen Prinzip, nur daß anstelle der diskreten Frequenzen das Pulverspektrum eingesetzt werden muß. Diese Vorgehensweise wird am Ende dieses Abschnittes noch näher beschrieben.

Im Kapitel 3.2.2. wurden die Beziehungen für die Frequenzverschiebungen durch statische Quadrupol-Wechselwirkungen mittels der Störungsrechnung hergeleitet. Wenn die Winkelabhängigkeit zwischen dem Feldgradienten und dem äußeren Magnetfeld einen maximalen Effekt erreicht, gilt für die Satellitenlinien

$$\nu_{m \leftarrow m-1} = \nu_L + \frac{3(2m-1)}{4I(2I-1)} \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (3.81)$$

und für den Zentralübergang

$$\nu_{1/2 \leftarrow -1/2} = \nu_L - \frac{1}{16} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQV_{zz}}{h} \right)^2 \frac{1}{\nu_L} \quad (3.82)$$

Eine Bestimmung des statisch maximal wirksamen Feldgradienten V_{zz} , bzw. des Produktes aus z_{eff} und $(1-\gamma_{\infty})$, direkt aus den T_1 -Messungen ist wegen der Abhängigkeit der ω_a von V_{zz} nicht möglich. Durch ein Iterationsverfahren kann aber für die Beziehung (3.80) eine selbstkonsistente Lösung errechnet werden. Ein solches Verfahren ließ sich mit einem Mikrocomputer (Apricot F1) leicht programmieren. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Zunächst wird ein Anfangswert für "A", respektive V_{zz} , ermittelt, indem die Gleichungen (3.80) unter der Annahme gelöst werden, daß keine statischen Quadrupol-

wechselwirkungen auftreten und die Relaxation bei einer angenommenen Temperatur nur über die Larmorfrequenz erfolgt.

2. Mit V_z wird nun eine Störungsrechnung erster und zweiter Ordnung durchgeführt. Nach diesem Prozeß werden die berechneten Übergangsfrequenzen ω_m mit ihren Intensitäten $I(m)$ (Kap. 3.2.2.) ausgegeben.

3. Es wird nun in Gleichung (3.77) eingesetzt und der erhaltene Wert für $1/T_1$ mit der gemessenen Relaxationsrate nach Abzug der Reinprobendaten verglichen. Das reziproke Verhältnis beider Größen wird mit dem zunächst eingesetzten Feldgradienten multipliziert.

4. Mit diesen neuen Daten werden der zweite und dritte Schritt so oft wiederholt, bis Selbstkonsistenz eintritt.

Nach nur zwei bis drei Durchläufen ist die Rechnung beendet, wenn für das betrachtete System eine Störungsrechnung zulässig ist. In Fällen größerer Quadrupoleffekte wird keine Lösung gefunden.

Am Ende des Programms werden der statisch wirksame elektrische Feldgradient sowie die für die Relaxation effektiven Frequenzen ausgegeben. Mit diesen Informationen kann nun analog zur Beziehung (3.77) ein normiertes Relaxationsverhalten für beliebige Verweilzeiten τ - ähnlich einer Spektraldichte also - ermittelt werden. In Kapitel 7.3.1.3. (Diskussion) sind solche Auftragungen gegen

$\log \tau$ für unterschiedliche Feldgradienten und Kernspins zu finden. Fig. 3.9 faßt den Programmablauf noch einmal in Form eines Flußdiagramms zusammen.

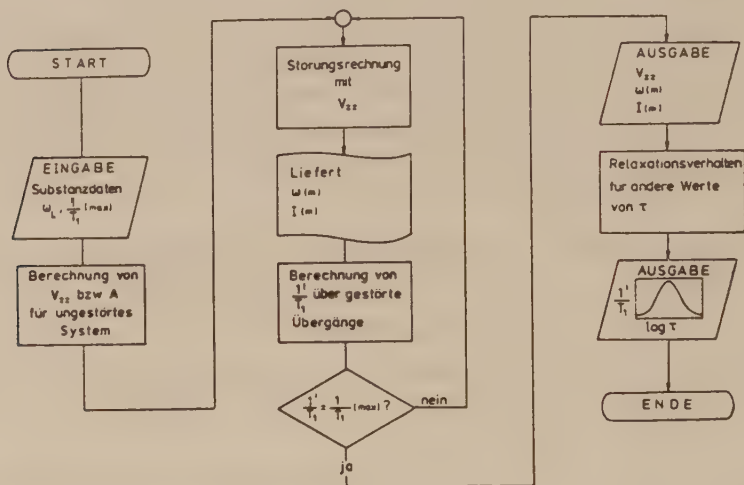


Abb.3.9. : Flußdiagramm zur Störungsrechnung

Soll das Relaxationsverhalten in polykristallinen Proben simuliert werden, so kann aus praktischen Gründen dazu nicht das tatsächliche, kontinuierliche Pulverspektrum (Kap. 3.2.2.) verwendet werden. Statt dessen werden die Frequenzintensitäten $I(\omega)$ in Frequenzintervallen von 100 kHz aufsummiert. Gegenüber solch kleinen Abweichungen bei der Mittelung sind die Spektraldichten bei Meßfrequenzen von mindestens 5 MHz nicht empfindlich. Das auf diese Weise gewonnene "digitalisierte Pulverspektrum" - siehe die Abbildungen 7.3.8. und 7.3.9. - kann anstatt der wenigen Frequenzen aus der Maximalabschätzung in die

Prozedur "Relaxationsverhalten" eingesetzt werden. Es muß jedoch für jeden Iterationsschritt mit einem neu berechneten statisch wirksamen Feldgradienten in einer modifizierten Routine "Störungsrechnung" neu generiert werden.

4. Messung und Auswertung

Dieses Kapitel enthält die Beschreibung der praktischen Tätigkeiten im Verlaufe der Durchführung und Auswertung der T_1 -Experimente. Der erste Abschnitt befaßt sich mit der Apparatur und weist darüber hinaus auf einige Problemfälle bei der Aufzeichnung und Optimierung des NMR-Signals, des FIDs, hin. Im zweiten Teil wird das Verfahren zur T_1 -Bestimmung geschildert. Daran schließt sich die Beschreibung der Auswertung mit dem Ziel an, die Sprungfrequenzen der Fremdteilchen aus einer T_1 -Meßreihe zu ermitteln. Da Umfang und Bedeutung der Breitlinienuntersuchungen gering im Verhältnis zu den T_1 -Messungen in dieser Arbeit sind, wird auf eine Darstellung des c.w.-Experimentes an dieser Stelle verzichtet. Diese Versuchsbedingungen sind der Diplomarbeit von Upschulte /84U1/ zu entnehmen.

4.1. Der freie Induktionsabfall

4.1.1. Experimentelle Anordnung

Für die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 stand ein Impulsspektrometer der Firma Bruker (BKR-321s) in Verbindung mit einem Elektromagneten mit Eisenkern (Bruker-Physik) für Feldstärken unterhalb von 1.4 Tesla und einem Kryomagneten der Firma Oxford Instruments mit konstant eingestelltem Magnetfeld von 5.2 Tesla zur Verfügung. Die Probenköpfe für die Hochtemperaturmessungen

wurden am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum entwickelt /75B1, 7701/. Die im Laufe der letzten Jahren durchgeführten konstruktiven Änderungen - vor allem in bezug auf die Spulenhalterung - sind den Schnittzeichnungen in der Dissertation von Henke /85H2/ zu entnehmen. Mit dem Probenkopf für den Elektromagneten mit Eisenkern wurden im Rahmen der Untersuchungen an der III-V-Halbleitern GaP und GaAs bisher Messungen bis 1050°C durchgeführt. Verschleißerscheinungen traten dabei hauptsächlich an den Chromel-Alumel-Thermoelementen auf, während es nur einmal zu einem Bruch des Cronix-Heizdrahtes infolge erhöhter Korrosion kam. Der Probenkopf für den Kryomagneten läßt wegen seiner Konstruktion mit bifilarer Heizdrahtwicklung nur Messungen bis etwa 800°C zu. Bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr eines Kurzschlusses /84T1/.

Die detaillierte Funktionsweise des Impulsspektrometers beschreibt Oei /7701/; sie ist im Blockschaltbild der Abbildung 4.1 noch einmal zusammengestellt. Die zur Anregung der Kerne in der Probe notwendige, im Bereich von 4 bis 100 MHz vorwählbare Hochfrequenzspannung liefert der Frequenzgenerator. Durch das Zusammenspiel von Modulator und Impulsgenerator werden voneinander unabhängige Impulse ("A"-Impuls, "B"-Impuls) erzeugt, die ihrerseits bezüglich ihrer Dauer, ihres zeitlichen Abstandes voneinander und ihrer Wiederholfrequenz ("Trigger") eingestellt werden können. Die gepulste Hochfrequenzspannung wird im Leistungsverstärker von etwa 0.5 V auf ungefähr 1 kV verstärkt, ehe sie innerhalb der auf Sendung geschalteten Spule im elektrisch geheizten Probenkopf die Probe

im Magnetfeld anregt. Zur Registrierung der vorhandenen Magnetisierung nach Einstrahlung des 90° -Impulses (vgl. Kap. 3.3.1.) wird die Spule im Probenkopf auf Empfang geschaltet. Die dort induzierte Spannung in der Größenordnung von 0,1 mV passiert nach der Verstärkung über einen schmalbandigen, rauscharmen Vorverstärker und einen Breitbandverstärker (Empfangsverstärker) einen Bandfilter und wird danach phasenempfindlich gleichgerichtet. Das auf diese Weise entstandene Signal, der FID, kann auf einem Oszilloskop sichtbar gemacht werden.

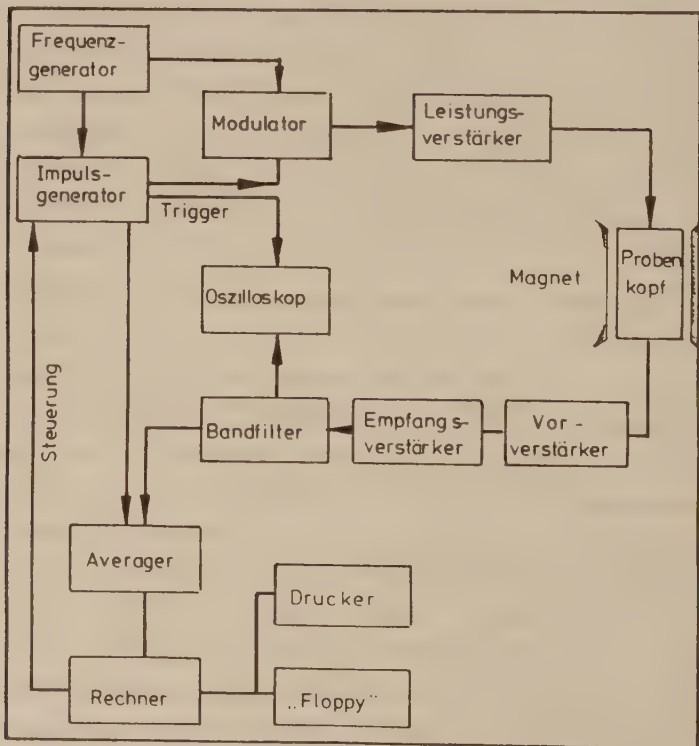


Abb. 4.1.: Blockschaltbild des Impulsspektrometers mit Steuer- und Registriereinrichtungen.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses (mit S/N abgekürzt) wird jede Impulsfolge nach der vollständigen Relaxation der Probe (etwa $7 T_1$) wiederholt. Die Anzahl der Mittelungen richtet sich dabei im allgemeinen nach der Güte von S/N. Das analoge Signal jeder Wiederholung wird einem Nicolet-1170-Averager zugeführt. Dort wird es digitalisiert und entsprechend der Anzahl der vorgewählten Mittelungen aufaddiert. Der gesamte freie Induktionsabfall wird in maximal 2048 Zeitabschnitte ("Kanäle") mit einem minimalen Abstand von einer Mikrosekunde aufgeteilt. Da alle diese Kanäle die gleiche Information über die Relaxationszeit enthalten, führt die Auswertung vieler Kanäle zu einer größeren Sicherheit bei der T_1 -Bestimmung.

Die digitalisierten Daten werden durch einen Kleinrechner (Commodore 3022) aus dem Nicolet-1170-Averager ausgelesen und auf einer Diskette (Floppy 8250) abgespeichert. Der Rechner übernimmt im Zusammenspiel mit dem Impulsgenerator auch die vollautomatische Steuerung der Messungen. Detaillierte Informationen über die Funktionsweise der Hardware und der am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I entwickelte Software sind der Diplomarbeit von A. Sackmann /83S1/ zu entnehmen.

4.1.2. Problematische Messungen

Die Qualität der Meßwerte - und damit auch die Aussagekraft der daraus gewonnenen Folgerungen - hängt im wesentlichen von der Qualität der NMR-Signale ab. Während ein schlechtes S/N-Verhältnis durch häufiges Aufzeichnen

der einzelnen Signale keine allzu großen Probleme bei den Messungen darstellt (erst bei $S/N < 1.5$ kommt es zu Schwierigkeiten bei der Abstimmung des Spektrometers), können sehr kurze Signale (kurzes $T_{2,\rho}$) oder lange Anregungsimpulse zu erheblichen Beeinträchtigungen führen.

Bei sehr kurzen transversalen Relaxationszeiten (unter $15 \mu s$) kann der FID noch durch die abfallende Flanke des Impulses überdeckt werden (Totzeit des Spektrometers). Messungen sind in solchen Fällen (^{113}In und ^{123}Sb in InSb) nicht möglich. Bei nur etwas längeren Signalen stehen wegen der maximalen Auflösung des Averagers mit einer Zeitbasis von $1 \mu s$ nur wenige Kanäle für die Auswertung zur Verfügung. Außerdem darf der Kanalabstand nicht beliebig klein gewählt werden, um systematische Fehler bei der Digitalisierung nicht zu betonen. Bei der Umwandlung des analogen Signals innerhalb der Breite eines Kanals ist dort ein möglichst hochfrequentes Rauschen erwünscht, damit sich die Spannungsunterschiede innerhalb der Schwingungsperioden herausmitteln. Die Wahl der Begrenzungsfrequenz für das "Rauschen" geschieht mit dem Bandfilter ("Bandbreite"). Der Abstand zwischen zwei zur Auswertung vorgesehenen Kanälen sollte dabei mindestens so gewählt werden, daß in den beiden Zeitabschnitten nicht dieselbe Schwingungsperiode aufgezeichnet wird. Als Faustregel gilt, daß das Produkt aus Bandbreite, Kanalabstand und Kanalbreite (Zeitbasis) größer als eins sein sollte.

Signale mit einem sehr kurzen FID erfordern daher zur Messung die maximal einstellbare Filter-Bandbreite von

1 MHz. Dadurch verschlechtert sich das S/N-Verhältnis u. U. aber in der Weise, daß bei höheren Temperaturen keine Messungen mehr vorgenommen werden können. Ein Beispiel dafür ist das ^{75}As in InAs mit T_2 von etwa 20 μs . Dort gelingen bei 10 MHz Messungen nur bis 200°C, während bei 38 MHz (besseres S/N) T_1 -Bestimmungen bis fast 500° durchgeführt werden können.

Die Ursachen für die in einigen III-V-Verbindungen sehr kurzen transversalen Relaxationszeiten werden im Kapitel 6.1. (Messungen der statischen Linienbreite) diskutiert.

Sehr lange Anregungsimpulse ($>150 \mu\text{s}$) können ebenfalls eine Messung verhindern, da es zu einer Überlastung der Röhren im Leistungsverstärker des Spektrometers kommen kann. Bei den NMR-Untersuchungen tritt dieses Problem als Folge des sogenannten Skin-Effektes auf.

In einem elektronisch leitenden Material wird eine von außen einwirkende elektromagnetische Welle mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit c und der Frequenz ω abgeschwächt. Die Eindringtiefe (Abklingen auf e^{-1}) ist:

$$d = c \cdot (2 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot \omega \cdot \mu_0 \mu)^{-1/2}$$

Sie hängt also ab von dem Kehrwert der Frequenz und der elektrischen Leitfähigkeit. Da in den III-V-Halbleitern die elektronische Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt, sinkt die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle, die zur Anregung des Spinsystems dient (Larmorfrequenz). Die Tabelle 4.1. enthält die berechneten Ein-

dringtiefen für eine Frequenz von 50 MHz für GaSb, InAs und InSb bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Leitfähigkeiten wurden der Literatur entnommen /53W1, 53F1, 54F1/.

Substanz	d/cm bei 0°C	d/cm 100°C	d/cm 300°C	d/cm 500°C
GaSb	0.14			0.07
InAs	0.08	0.08	0.035	0.024
InSb	0.03	0.027	0.014	

Tab. 4.1. Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle mit der Frequenz von 50 MHz in einigen III-V-Halbleitern

Geht man von Korngrößen um 0.05 cm in den Pulverproben aus, so werden derartige Kristallite in InSb schon bei Raumtemperatur praktisch nicht mehr vollständig durchdrungen. Im InAs kommt es oberhalb von 300°C zu ersten Problemen mit dem Skineffekt (siehe auch die Messungen in Kap. 7.3.1.). In GaP, GaAs und InP ist die elektronische Leitfähigkeit im untersuchten Temperaturbereich wesentlich geringer. Dort wurden bisher bei Messungen bis 1000°C /84T1/ bzw. bei InP bis 940°C /86T1/ (Kap. 6.2.) keine Einflüsse des Skin-Effektes beobachtet.

Theoretisch könnte diesem unerwünschten Phänomen durch eine feinere Körnung des Probenmaterials (Erhöhung der Oberfläche) begegnet werden. Eine solche Probenpräparation (siehe auch Kap. 5.2.) beschleunigt jedoch Sinter-

vorgänge in den untersuchten Substanzen, durch die wiederum die Oberfläche des Materials verringert wird. Das hat eine Verstärkung des Skineffektes zur Folge. Da dem Ansteigen der elektronischen Leitfähigkeit der untersuchten Halbleiter (und daraus resultierend dem Skin-Effekt) nicht entgegengewirkt werden kann, muß sich die Probenvorbereitung auf die Herstellung einer geeigneten Körnung und die Verhinderung von Sinterprozessen konzentrieren. Diese Verfahren werden im Kapitel 5.2. vorgestellt.

4.2. Auswertung

4.2.1. T_1 -Bestimmung

Die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 mit der 180° - τ - 90° wurde schon im Kapitel 3.3.1. beschrieben. In der Abbildung 4.2. wird dieses Meßprinzip noch einmal veranschaulicht. Der zeitliche Verlauf der durch einen 180° -Impuls umgeklappten z-Magnetisierung zurück in ihren Gleichgewichtszustand wird durch ein Zeitgesetz 1. Ordnung (3.44) beschrieben:

$$M_z(\tau) = M_z^0 (1 - 2 \exp(-\tau/T_1))$$

Dieses Verhalten wird in der Abbildung 4.2. durch die unterbrochene fette Kurve dargestellt. Der aus der Abfrage der Magnetisierung $M_z(\tau)$ mit einem 90° -Impuls nach der Verzögerungszeit τ resultierende freie Induktionsabfall ist jeweils durch die ununterbrochene fette Strichart gekennzeichnet (drei unterschiedliche Meßsituationen sind abgebildet).

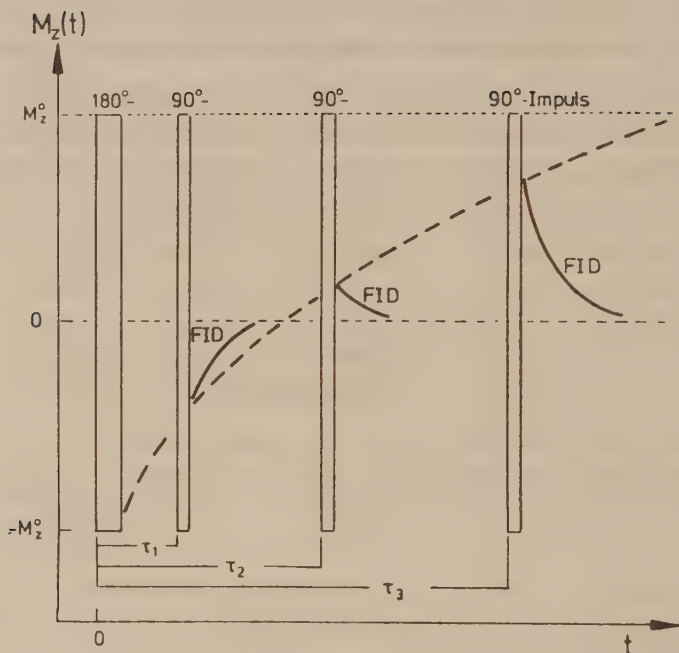


Abb. 4.2.: Messung der Kernspin-Gitter-Relaxationsszeit mit der 180°-τ-90°-Methode für drei unterschiedliche Verzögerungszeiten τ (mit eigenem 180°-Impuls).

Um während der laufenden T_1 -Bestimmung die Gleichgewichtsmagnetisierung und die übrigen Meßbedingungen auf ihre Konstanz zu prüfen, werden jeweils vor Beginn und nach Beendigung der eigentlichen Messungen (180°-τ-90°-Impulsfolgen) die Signale, die nach einzelnen 90°-Impulsen entstehen, allein fünfmal aufgezeichnet. Die auf diese Weise erhaltene Gleichgewichtsmagnetisierung wird von den erhaltenen Meßwerten der Impulsfolgen $M_z(\tau)$ abge-

zogen. Da im Experiment jedoch nicht die Magnetisierung selbst, sondern die ihr proportionale induzierte Spannung $U(\tau)$ gemessen wird, erhält man für die Bestimmung von T_1 :

$$U(\tau) = U_0(1 - 2 \cdot \exp(-\tau/T_1)) \quad (4.2)$$

Durch Logarithmieren ergibt sich danach für ein Zeitgesetz 1. Ordnung eine Geradengleichung:

$$\ln(U_0 - U(\tau)) = \ln(2 U_0) - \tau/T_1 \quad (4.3)$$

Die Steigung dieser Geraden entspricht dem negativen Betrag der Relaxationsrate. Folgt die Relaxation nicht einem Zeitgesetz erster Ordnung, so enthält (4.2) u. U. mehrere Exponentialterme. Die logarithmierte Form stellt dann keine Geradengleichung mehr dar. Weil diese Fälle im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgewertet wurden (Kap. 7.3.1.), wird auf sie hier nicht mehr eingegangen.

4.2.2. Bestimmung der Sprungfrequenzen

Wird bei temperaturabhängigen Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsrate in deren Verlauf ein Maximum beobachtet, so können diese Abweichungen von dem Relaxationsverhalten der reinen Substanz den Platzwechselvorgängen von Gitterfehlern in der Probe zugeschrieben werden. Unter solchen Bedingungen gelingt in der Regel eine Bestimmung der Sprungfrequenzen dieser Fremtteilchen. Häufig kann ihre Temperaturabhängigkeit mit einem Arrhenius-Ansatz durch Angabe von ν_0 und E beschrieben werden.

Um die Sprungfrequenzen der zugesetzten Teilchen aus den gemessenen (temperaturabhängigen) Relaxationsraten $1/T_{1s}(T)$ zu ermitteln, muß zunächst der Diffusionsbeitrag zur Relaxation $\Delta(1/T_1)(T)$ bei jeder Temperatur durch Abzug der Daten der reinen Substanz berechnet werden:

$$\Delta(1/T_1)(T) = 1/T_{1s} - 1/T_{1s, \text{rein}} \quad (4.4)$$

Im Falle der III-V-Halbleiter entspricht der Term $(1/T_{1s, \text{rein}})$ direkt dem Beitrag der Gitterschwingungen zu Relaxation /84T1/ (siehe auch: Kap. 6.2.).

Die auf diese Weise erhaltenen $\Delta(1/T_1)(T)$ -Werte werden durch den Diffusionsbeitrag zur Relaxationsrate am Maximum $\Delta(1/T_1)^*(T^*)$ geteilt und auf diese Weise normiert. In dieser Form wird ihr Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur mit einer geeigneten Spektraldichte verglichen. Das geschieht, indem man eine theoretische Spektraldichte unter Fehlerminimierung an die Meßdaten rechnerisch anpaßt. (Das dazu verwendete Programm AUSWT1.BAS /84B2/ wurde freundlicherweise von Herrn Dipl. Chem. P. Borgelt zur Verfügung gestellt.) Da die gemessenen Relaxationsraten von der Temperatur abhängen, aber im Gegensatz dazu die aus der Spektraldichte berechneten Werte von $\Delta(1/T_1)$ bei konstanter Meßfrequenz eine Funktion der Korrelationszeit τ_c sind, erhält man bei einer guten Anpassung (logarithmische τ_c -Skala) die Temperaturabhängigkeit von τ_c .

Da im Falle der hier untersuchten Fremtteilchen-Diffusion in den III-V-Halbleitern die Sprungfrequenzen ν_i der

Gitterfehler sehr viel höher sind als die der Gitterteilchen (vgl. Kap. 2.), wird das Relaxationsverhalten nur durch ihre Platzwechselfvorgänge bestimmt. Für die Sprungfrequenzen dieser Teilchen im Halbleiter-Zwischengitter erhält man dann:

$$\nu_i = 1/\tau_i \quad (4.5)$$

Trägt man $\log(\nu_i)$ gegen den Kehrwert der Temperatur ($1/T$) auf, so ergibt sich in vielen Fällen eine lineare Abhängigkeit. Dann läßt sich nach einem Arrhenius-Ansatz,

$$\nu_i = \nu_0 \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (4.6)$$

$$\log(\nu_i) = \log(\nu_0 - E_a/(2.303 \cdot k) \cdot 1/T, \quad (4.7)$$

die Aktivierungsenergie E_a für den Sprung des Gitterfehlers aus der Geradengleichung ausrechnen.

5. Substanzeigenschaften und Probenvorbereitung

5.1. Struktur, Bindung und chemisches Verhalten der III-V-Halbleiter

Die in dieser Arbeit untersuchten III-V-Halbleiter (GaP, GaAs, GaSb, InP und InAs) kristallisieren alle im Zinkblende-Gitter (Abb. 5.1.). Dabei sind zwei kubisch-flächenzentrierte Untergitter (Gitterkonstante a_0) - um die Koordinaten $(1/4, 1/4, 1/4)$ ursprungsverschoben - ineinandergesetzt. Der nächste Abstand zweier Gitterteilchen beträgt $d = (\sqrt{3}/4) \cdot a_0$.

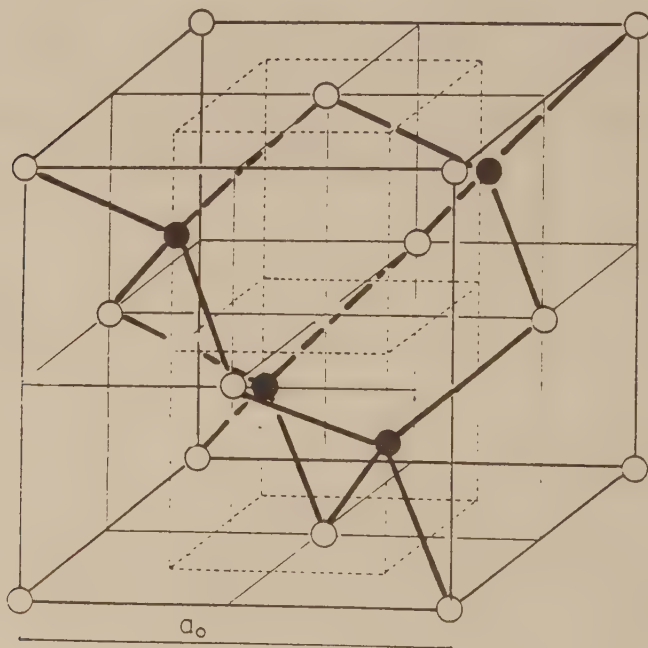


Abb. 5.1.: Gitterstruktur des GaAs (Zinkblende-Typ) :

○ Ga ● As

Die chemische Bindung erfolgt durch kovalente Elektronenbrücken. Aufgrund der unterschiedlichen Kernladungszahlen der Elemente ist die Bindung im Gegensatz zu den Elementverbindungen der 4. Hauptgruppe mit der ähnlichen Diamantstruktur nicht unpolar. Sie besitzt einen ionischen Anteil. Der Schwerpunkt dieser polarisierten Bindung liegt daher nicht genau in der Mitte zwischen den Atomen, sondern die Bindung ist gerade so weit polarisiert, daß ihre negative Ladung die Differenz der positiven Ladungen der Atomrümpfe ausgleicht /64M1/.

Die tatsächlichen Atomabstände stimmen mit der Summe der Kovalenzradien gut überein (Tabelle 5.1.). Diese Bindungsverhältnisse in den III-V-Verbindungen erlauben strenggenommen die Bezeichnungen "Kation" (Ga und In) und "Anion" (P, As, Sb) nicht. Wenn diese Begriffe im Verlauf dieser Arbeit verwendet werden, so geschieht dies zur Unterscheidung der verschiedenen Gitterbausteine und -positionen.

Aus der Abb. 5.1. kann man ersehen, daß in diesen Materialien zwei unterschiedliche Zwischengitterplätze vorhanden sind. Es existieren sowohl Tetraederlücken als auch Oktaederlücken (ausgehend von einer Gitterposition). Betrachtungen der geometrischen Verhältnisse /84T1/ zeigten, daß die Tetraederlücken (Bezugspunkt ist das "Kation") durch die "Kationen" begrenzt werden, während die Größe der Oktaederlücken durch die Radien der "Anionen" vorgegeben werden. Die Tabelle 5.1. enthält neben den Gitterkonstanten der untersuchten Verbindungen (ohne InSb - vgl. Kap. 4.1.2. und Kap. 6.1.), auch die Kovalenzra-

dien, die oben schon angeführten Atomabständen d und die Radien der Zwischengitterlücken.

	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs
a_0 / pm	545.05	565.32	609.5	586.9	605.8
$r_{Kat.}$ / pm	126	126	126	144	144
$r_{An.}$ / pm	106	119	138	106	119
$r_{Kat.} + r_{An.}$ / pm	232	245	264	252	263
d / pm (aus a_0)	231.7	244.8	263.9	254.1	262.3
$r_{T.}$ / pm	110.0	118.8	137.9	109.8	118.3
$r_{O.}$ / pm	130.0	125.8	125.9	147.8	143.3

Tab. 5.1. Gitter- und Bindungsdaten der III-V-Halbleiter:

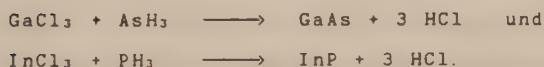
a_0 : Gitterkonstante /58G1/, $r_{Kat.}$, $r_{An.}$: Kovalenzradien der "Kationen" und "Anionen" /62S1/, $r_{T.}$ und $r_{O.}$: Radius der Tetraeder- und Oktaederlücken (ausgehend von einem "Kation").

	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs
T_0 / K	1813	1511	985	1325	1215
(Θ_D) / K	468	374	316	422	327
ρ / gcm ⁻³	4.138	5.317	5.614	4.81	5.667
ϵ	11.02	12.91	15.69	12.61	15.15
c / 10 ³ ms ⁻¹					
(100-100)	5.847	4.726			
(110-110)		5.234		5.130	4.282

Tab. 5.2.: Schmelzpunkte /82L1/, Debye-Temperaturen /66P1/, Dichten /82L1/, Dielektrizitätszahlen ϵ /82L1/ und Schallgeschwindigkeiten in unterschiedlichen Richtungen in den untersuchten Halbleitern.

Die weiteren stoffspezifischen Daten, die im Laufe dieser Arbeit benötigt werden, listet die Tabelle 5.2 auf. Die Eigenschaften der untersuchten Kerne wurden bereits in der Tabelle 2.1. (Seite 7) vorgestellt.

Die wichtigste Methode zur Herstellung der III-V-Halbleiter ist der Umsatz von festen oder flüssigen Gruppe-III-Elementen mit gasförmigem Phosphor oder Arsen unter ständiger Kontrolle von Temperatur und Dampfdruck in einer abgeschlossenen graphitierten Apparatur /84L1/. Die Darstellung der Antimonide erfolgt überwiegend durch die Reaktion der geschmolzenen Grundsubstanzen in Tiegeln unter Schutzgas. Dieses Verfahren wird u. a. auch für die Präparation und Zucht von Galliumarsenid-Einkristallen nach der Czochalski-Technik (LEC: Liquid Encapsulated Czochalski) verwendet. Für die Epitaxie (Aufwachsen dünner Schichten auf einer Wafer-Oberfläche) macht man sich Reaktionen gasförmiger Verbindungen der Elemente zunutze:



Die Stöchiometrie dieser Verbindungen ist druck- und temperaturabhängig /57B1, 68S1,/ (siehe auch die Zusammenstellung der Phasendiagramme in /84T1/). Um hochreine Materialien in wohldefinierter Zusammensetzung zu erhalten, muß mit äußerster Sorgfalt und großem technischen Aufwand bei der Einstellung der Reaktionsbedingungen gearbeitet werden. Die Herstellung von Substanzen guter Qualität erfordert in der Regel eine mehrjährige Versuchsphase /83B1/. Aus diesem Grund wurde für die Arbeit

auf eine eigene Darstellung der Substanzen verzichtet. Verwendet wurden polykristalline Proben aus industrieller Produktion (Tab. 5.3.)

Substanz	Hersteller/Jahr	Trägerkonz. in cm^{-3}	Beweglichkeit in cm^2/Vs
GaP	a) 1985	k. A.	k. A.
GaAs	a) 1984	$3-30 \cdot 10^{15}$ (Si)	k. A.
GaSb	b) 1984	$1.3 \cdot 10^{17}$	710
InP	b) 1985		
InAs	b) 1984	$(2.2-3.2) \cdot 10^{16}$	23500-24700

Tab. 5.3.: Herkunft und Beschaffenheit der verwendeten Substanzen (Herstellerangaben): a) Wacker-Chemitronic, Burghausen; b) MCP Electronic Materials, Alperton (England), Vertrieb HEK, Lübeck.

Chemischen Behandlungen gegenüber verhalten sich die untersuchten Verbindungen recht inert. Die Substanzen lösen sich erst in Königswasser ($3 \text{ HCl}(\text{konz.}) + \text{HNO}_3$). Unter Feuererscheinung (wahrscheinlich selbstentzündliches PH_3) werden die Phosphide zu Phosphaten oxidiert, die Umsetzung der Arsenide in Arsenate geschieht etwas weniger heftig. Nach Abrauchen der nicht umgesetzten Salpetersäure können die Rückstände in Wasser oder halbkonzentrierter Salzsäure aufgenommen werden (vgl. Vorbereitung der Atom-Absorptions-Analysen im Abschnitt 5.4.).

5.2. Präparation der reinen Proben

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten III-V-Halbleiter sind nicht hygroskopisch und reagieren bei Raumtemperatur auch nicht mit dem Sauerstoff der Luft. Daher konnte die Herstellung der reinen Proben unter gewöhnlichen Laborbedingungen erfolgen. Die Benutzung eines Handschuhkastens mit Inertatmosphäre war nicht notwendig /84T1/.

Mit steigender Temperatur erhöht sich aber der Phosphor-, Arsen- oder Antimondampfdruck über der jeweiligen Substanz. Wenn der einer bestimmten Zusammensetzung und Temperatur zugehörige Dampfdruck dieser Komponenten nicht durch experimentelle Manipulationen erzeugt wird (siehe die Phasendiagramme /57B1, 68S1 oder 84T1/), kommt es zu irreversiblen Stöchiometrieänderungen. Das kann zu nicht reproduzierbaren Messungen der dynamischen Vorgänge im Gitter führen.

Um während der T_1 -Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen die thermische Zersetzung der zu untersuchenden Halbleiter zu unterbinden, muß also innerhalb des Probengefäßes der Gleichgewichtsdampfdruck bei jeder Temperatur eingestellt werden. Bewährt hat sich dafür ein Verfahren /84T1/, bei dem sich die hitzeempfindlichen Substanzen in einer geschlossenen Ampulle mit einem möglichst geringen Totvolumen befinden.

Dazu wurden die in einer Achatreibschale gemörserten Verbindungen (Korngröße bis etwa 1 mm in maximaler Ausdehnung) in zuvor mit 20%-iger HNO_3 ausgedampfte und zur

vollständigen Trocknung an einer Vakuumapparatur ausgeglühte Quarzröhrchen eingefüllt und leicht zusammengedrückt. In den Probengefäßen wurden die Substanzen mit einem Quarzstopfen abgedeckt und unter einem Druck von 2 Pa abgeschmolzen. Setzt man eine solche Probe höheren Temperaturen aus, so stellt sich wegen des kleinen Totvolumens schnell der Gleichgewichtsdampfdruck über der Probe ein. Die Zersetzung der Probe wird damit begrenzt. Auch nach mehrmaligem Aufheizen und Abkühlen blieben die T_1 -Messungen gut reproduzierbar.

Die Abb. 5.1. zeigt die verwendeten Probengefäße. Für die Temperung der Proben nach der Dotierung mit Fremtteilchen (siehe Kap. 5.3.) wurden 9-mm-Röhrchen (a) benutzt. Die Messungen im Magneten mit Eisenkern erfolgten an 11-mm-Probendorrchen (b), im Kryomagneten wurden dafür "Pfeifen" mit kleineren Quarzstempeln verwendet (c).

Beim Abschmelzen der Proben durfte der Dampfdruck bei Raumtemperatur nicht un-

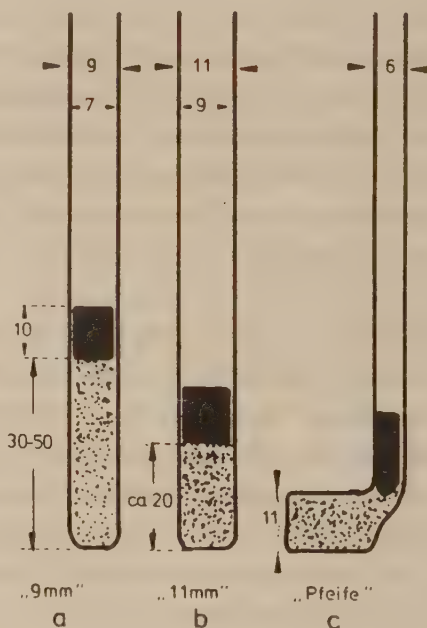


Abb. 5.1.: Verwendete Probengefäße für die Temperung und Messung der III-V-Halbleiter. Angegebene Maße in Millimetern

terschritten werden, um irreversible Zersetzungen zu vermeiden. Der mit einer konventionellen Drehschieberpumpe (Ölpumpe) erreichte Druck von 2 Pa war für die durchgeführten Untersuchungen ausreichend niedrig. Bei dem eigentlichen Abschmelzvorgang wird das Quarz auf etwa 1700°C erhitzt. Sorgfältiges Abschmelzen und die geringe Wärmeleitfähigkeit des Quarzes verhinderten dabei ein Aufheizen des Probenmaterials und eine Zunahme des Dampfdrucks der Gruppe-V-Elemente. Durch die Verwendung des Quarzstopfens liegt die Abschmelzstelle außerdem etwa einen Zentimeter oberhalb der Substanz. Die Probe konnte sogar in diesem Bereich während des gesamten Abschmelzvorgangs mit der Hand angefaßt werden (etwa 60°C).

Das zweite Ziel der Probenpräparation ist die Verhinderung von Sinterprozessen während der temperaturabhängigen T_1 -Messungen. Während derartige Phänomene bei der Homogenisierung dotierter Proben durch Temperung (Kap. 5.3.) sehr erwünscht sind, verursachen sie - wie schon im Kapitel 4.1.2. geschildert wurde - eine Verstärkung des Skin-Effekts durch eine Verringerung der Probenoberfläche. Besonders beim InAs mit seiner hohen elektronischen Leitfähigkeit führt dies zu erheblichen Meßproblemen im Bereich der für die Untersuchungen interessanten Temperaturen oberhalb von 350°C, bei denen Einflüsse diffundierender Fremdteilchen auf die Relaxation (Kap. 7.3.1.) zu beobachten sind. Alle hier untersuchten Substanzen sintern bei hohen Temperaturen; jedoch scheint der Beginn dieser Konglomeration vom Schmelzpunkt der betrachteten Verbindung abzuhängen. Während in einer bei 400°C getemperten InAs-Probe nach dem Öffnen ein starkes Zusammen-

backen der einzelnen Kristallite zu beobachten war, zeigte sich ein solches Verhalten bei GaP erst nach dem Aufheizen auf 800°C.

Zunächst wurde versucht, die Sintervorgänge durch den Zusatz von Inertmaterialien zu unterbinden. Dazu wurden die zu messenden InAs-Proben jeweils mit etwa 50 Vol.% Aluminiumoxid, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid und Siliziumdioxid (Quarz) versetzt, die zuvor bei hohen Temperaturen ausgeglüht worden waren. Diese Substanzen werden von der Hochfrequenz durchdrungen, so daß selbst innerhalb festgefügtter Konglomerate eine Anregung der Halbleiter möglich ist. Darüber hinaus gelten diese Oxide als thermodynamisch sehr stabil und sollten nicht mit den III-V-Halbleitern reagieren.

Mit Ausnahme der Proben, denen SiO_2 zugesetzt wurde, explodierten alle anderen Gemenge zwischen 500 und 550°C. Möglicherweise laufen auf den Oberflächen der übrigen "Inert"-Substanzen katalytische Prozesse ab, die zu einer plötzlichen Zersetzung des InAs und zur Freisetzung von Arsendampf führen. Wenn man annimmt, daß sich gasförmiges Arsen wie ein ideales Gas verhält, reicht bei 500°C schon ein Zersetzungsgrad von weniger als 1 % aus, um in den Probenröhrchen einen Innendruck von mehr als 5 bar zu erzeugen, der zur Zerstörung der Ampullen führt. Dabei wurde das Totvolumen in der Probe mit 0.1 cm³ recht hoch angesetzt.

Mit dem zugesetzten Quarzpulver waren hingegen T_1 -Messungen an reinem InAs bei 48.5 MHz bis 700°C möglich und gut

zu reproduzieren /86T1/. Bei niedrigeren Meßfrequenzen wurden jedoch starke Störungen auf dem freien Induktionsabfall beobachtet, so daß weitere Messungen nicht gelangen. Die Ursache dafür könnte in einer elektrischen Polarisation mit sich anschließender Entladung auf der SiO_2 -Oberfläche liegen (Piezoeffekt).

Der Zusatz von Quarzpulver ist außerdem von Nachteil, wenn aus den so vorbereiteten Proben weitere dotierte Proben hergestellt werden sollen. Genaue Konzentrationsbestimmungen sind dann nicht möglich. Auch aus diesem Grund wurde schließlich auf den Zusatz von inerten Materialien zur Unterdrückung von Sintereffekten verzichtet.

Statt dessen wurden die III-V-Halbleiter in den abgeschmolzenen Probenröhrchen ohne Inertmaterialien bei 900°C (GaSb : 680°C) für einige Stunden getempert. Nach dem Abkühlen wurden die Proben geöffnet. Die sehr fest gesinterten Substanzen wurden anschließend grob gemörsert (Korngrößen > 0.5 mm in längster Ausdehnung) und erneut abgeschmolzen. Bis 700°C waren diese Konglomerate so stabil, daß keine weitere Sinterung einsetzte. Auf diese Weise konnte die maximale Temperatur, bei der noch verlässliche Messungen in InAs bei 48 MHz gelangen, um etwa 60°C gegenüber den unbehandelten Proben auf etwa 530°C gesteigert werden (Kap. 7.3.1.1.). Bei niedrigeren Frequenzen wurden sogar mehr als 700°C erreicht (Kap. 7.3.2. und 7.3.4.).

5.3. Herstellung der Dotierungen

Da bei der Anfertigung der dotierten Proben (Gewicht 3 bis 5 Gramm) für die T_1 -Experimente eine homogene Verteilung der Fremdteilchen in genügend hoher Konzentration (Stoffmengenanteile zwischen 10^{-3} und 10^{-2}) erreicht werden soll, scheiden für deren Herstellung "technologische Verfahren" wie Ionenimplantation oder Sputtern /85M1/ wegen der zu geringen Ausbeuten aus. Diese Verfahren sind im wesentlichen für die Oberflächenbehandlung entwickelt worden und werden in diesem Bereich auch sehr erfolgreich eingesetzt.

Für die Dotierung der III-V-Halbleiter im Rahmen dieser Arbeit wurden reine Metalle, die entweder als Pulver (Cu, Cd, Ni), Draht (Ag, Au) oder als Granulat (In) vorlagen, verwendet. Die Tabelle 5.4. gibt Auskunft über die Herkunft und Reinheit dieser Substanzen. Außerdem werden die Ionenradien angegeben. Man erkennt, daß die Zwischengitterplätze in den III-V-Halbleitern (Tab. 5.1.) größer sind als die Ionenradien der zu Dotierungen verwendeten Elemente.

Die Metallpulver wurden entsprechend der vorgesehenen Dotierungskonzentration ausgewogen und zusammen mit der zu dotierenden Grundsubstanz in einer Achatreibschale gemörsert, während Metalledraht und -Granulat nur zerkleinert und ohne weiteres Mörsern mit den Halbleitern innig vermengt wurden. Diese Gemenge wurden in zuvor gereinigte und ausgeheizte 9-mm-Probenröhrchen (Abb. 5.1.) gefüllt und bei 900°C (GaSb: 680°C) etwa eine Woche

lang getempert. Um die Sinterung der Materialien zu beschleunigen, wurden die Proben, die GaP, GaAs und InP enthielten, etwa 2 Stunden lang auf 1000°C erhitzt.

Substanz	Hersteller	Reinheit (%)	Ionenradius (pm)
Li (G)	a	> 99 *	76 (Li ⁺)
Ni (P)	b	99.8	76 (Ni ²⁺)
Cd (P)	a	> 99.99	95 (Cd ²⁺)
Cu (P)	a	99.98	77 (Cu ⁺)
Ag (D)	c	99.99	115 (Ag ⁺)
Au (D)	c	99.99	68 (Au ³⁺)
In (G)	b	99.999	

Tab. 5.4.: Angaben zu den für die Dotierungen verwendeten Substanzen: (G) : Granulat, (P) : Pulver, (D) : Draht. Hersteller:

a: Merck, Darmstadt; b: Rieder-de Haen, Hannover; c : C.W. Heräus, Hanau. Reinheit in Prozent nach Angaben der Hersteller. Ionenradien nach Shannon /76S1/. *: Nur für Vorversuche (Kap. 7.1.2)

Nach dem Abschluß dieses ersten Schrittes zur Homogenisierung der dotierten Substanz, wurden die abgekühlte Proben geöffnet und abermals gemörsert, abgeschmolzen und erneut eine Woche lang getempert.

In einem ersten Arbeitsgang konnten auf diese Weise Proben mit Fremtteilchenkonzentrationen von etwa einem Molprozent hergestellt werden. Zur weiteren Verdünnung wurden die bereits dotierten Verbindungen nach dem obigen Verfahren mit undotiertem Material versetzt.

Inwieweit die so erhaltenen Einwaage-Konzentrationen mit dem tatsächlichen Gehalt in der Probe übereinstimmen, muß durch eine Analyse geklärt werden. Fehlermöglichkeiten bestehen vor allem bei dem ersten Schritt der Probenherstellung. Da die Masse der eingewogenen Dotierungssubstanz klein gegenüber der Menge der Grundsubstanz ist, verfälschen dort schon kleine Wägefehler die vorausberechnete Konzentration. Eine weitere Fehlerquelle hängt mit der homogenen Verteilung der Fremdteilchen in der Matrixsubstanz zusammen. Zwar erfolgt im allgemeinen in gesinterten Materialien eine gute Homogenisierung, wird aber die Löslichkeit der Fremdteilchen (vor allem in der ersten, am höchsten dotierten Substanz) überschritten, so kann es zu Ausscheidungen kommen. Jeder Fehler, der durch die weitere Verdünnung aus solchen inhomogenen Bereichen entsteht, wirkt sich fortpflanzend auf die nächsten Verdünnungsschritte aus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Gehalt an zugesetzten Fremdteilchen in der Probe durch die Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) bestimmt, wenn diese Dotierungen ein Maximum im temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationsraten bewirkten. Auf den apparativen und technischen Teil der Analyse soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Dies ist in der Dissertation von Henke /85H2/ nachzulesen. Hier soll nur die Vorbereitung der Proben für den quantitativen Nachweis von Kupfer, Silber und Cadmium in den III-V-Halbleitern beschrieben werden, da nach Wissen des Autors solche Analysen bisher nicht durchgeführt wurden.

Die dotierten InP- und InAs-Proben wurden aufgeschlagen, ausgewogen und in "Königswasser", einer Mischung aus drei Teilen Salzsäure (30% suprapur, Merck) und einem Teil Salpetersäure (65%, suprapur, Merck), gelöst. Danach wurde die überschüssige Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand mit bidestilliertem Wasser aufgenommen und auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Im Falle der Analyse auf Silber wurde diese Wassermenge so reichlich gewählt, daß das Löslichkeitsprodukt des möglicherweise entstandenen AgCl unterschritten wurde. Die so vorbereiteten Proben wurden in fünf aliquote Teile pipettiert, mit unterschiedlichen Volumina an Eichzusätzen (Fixanal, Riedel-de Haen; Titrisol, Merck) versehen und mit bidestilliertem Wasser auf 1 ml-Gesamtvolumen aufgefüllt (Eichzusatzverfahren).

Die Spektrometereinstellung am Zweistrahl-Atomabsorptions-Spektrometer vom Typ Perkin-Elmer PE 403 wurden nach den vom Gerätehersteller angegebenen Standardeinstellungen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Analysen zeigen, daß bei der oben beschriebenen Präparation der dotierten Proben die Einwaage-Konzentrationen an Kupfer den wirklichen Gehalten entspricht (Kap. 7.3.1 und 7.3.3.). Bei den Silber-Zusätzen im InAs (7.3.2.) beträgt die Abweichung zwischen Analyse und Rechnung etwa 20%, während im GaP (7.3.5.) erhebliche Streuungen beobachtet werden. Hier wurden jedoch die hergestellten Proben nicht in allen Fällen nach der ersten Temperungsperiode noch einmal aufgemörsert. Auch bei den InAs-Proben mit Cadmium-Zusätzen

(Kap. 7.3.4.) geschah dies nicht, und auch dabei hat die "vereinfachte" Probenpräparation erhebliche Unterschiede zwischen den gerechneten (1000 ppm und 120 ppm Cd) zu den analysierten Konzentrationen (200 ppm und 35 ppm) zur Folge.

6. Messungen an reinen Proben

6.1. Untersuchungen der Linienbreite

Wie schon im Abschnitt 4.1.2. geschildert wurde, führen sehr kurze freie Induktionsabfälle bei T_1 -Messungen an einigen Kernen in den III-V-Halbleitern zu erheblichen Problemen. Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten der Kerne in den Materialien soll durch Messungen der Linienbreite des NMR-Signals untersucht werden. Nach der Beziehung (3.16) stehen die effektive Spin-Spin-Relaxationszeit $T_{2,eff}$, die für die Länge des FIDs verantwortlich ist, und die Linienbreite ΔB für $T_1 \gg T_2$ in Zusammenhang:

$$\Delta B \approx \frac{2}{\gamma} \cdot \frac{1}{T_2}$$

Aus den gemessenen Linienbreiten können also $T_{2,eff}$ -Werte berechnet werden, die sich mit Abschätzungen aus der Länge des FIDs vergleichen lassen. Da sich bei temperaturabhängigen T_1 -Messungen keine Änderungen der Signalform oder -länge zeigten, wurde davon ausgegangen, daß auch das Breitliniensignal temperaturunabhängig ist. Daher wurden solche Messungen nur bei 25°C (durch Herrn Dipl. Chem. M. Upschulte) vorgenommen. Unter diesen Voraussetzungen enthält ΔB Informationen über die lokalen Felder im starren Gitter (Kap. 3.2.), die durch die Auswertung der Breitlinienmessungen zugänglich sind.

Die Tabelle 6.1. enthält die gemessenen Linienbreiten aller im Rahmen dieser Arbeit auch durch T_1 -Messungen

untersuchten Kerne in den III-V-Halbleitern. Da diese frequenzunabhängig sind, wurde auf die Angabe der jeweiligen äußeren Magnetfelder verzichtet (im Bereich zwischen 1.0 und 1.4 Tesla). Zusätzlich aufgelistet sind die nach (3.16) berechneten Werte für $T_{2,eff}$ im Vergleich zu denen, die man nur grob aus den freien Induktionsabfällen bei den T_1 -Messungen abschätzen kann.

Substanz	Kern	ΔB in 10^{-4} T	$T_{2,eff}$ aus ΔB in μs	$T_{2,eff}$ aus FID in μs
GaP	^{71}Ga	2.65	93	100
GaAs	^{71}Ga	2.50	98	100
	^{75}As	2.7	106	100
GaSb	^{71}Ga	5.4	45	50
	^{123}Sb	6.4	105	120
InP	^{115}In	2.0	170	150
InAs	^{115}In	2.4	140	135
	^{75}As	9.9	44	40
InSb	^{115}In	9.9	34	30
	^{121}Sb	17.5*	21	k. S.
	^{123}Sb	26.7	18	k. S.

Tabelle 6.1.: Gemessene Linienbreiten ΔB und effektive Spin-Spin-Relaxationszeiten aus ΔB und den FIDs in T_1 -Experimenten. "k.S.": kein Signal; * Messungen durch Shulman /55S1/.

Die gemessenen Linienbreiten unterstreichen, daß es bei Messungen an ^{71}Ga in GaSb und ^{73}As in InAs kurze Induktionsabfälle gibt, die zu erheblichen Meßproblemen führen. Die Antimonkerne in InSb konnten im Impulsexperiment nicht beobachtet werden, da ihr Signal innerhalb der Totzeit des Spektrometers (etwa 15 μs) bereits abgefallen war. An ^{113}In in InSb erlaubte die Kombination der kleinen Spin-Spin-Relaxationszeit mit einem schlechten S/N-Verhältnis und starken Skin-Effekten nur T_1 -Messungen bis $200^\circ / 84 T_1 /$. Daher wurden in dieser Arbeit keine Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeiten in InSb vorgenommen.

Aus den aufgenommenen c.w.-Spektren wurden die 2. Momente der Absorptionslinien (Kap. 3.2.1.) mit zwei unterschiedlichen Methoden unabhängig voneinander bestimmt. Bei dem ersten Verfahren handelte es sich um eine Analyse der Linienform nach Petrakis /67P1/. Sie wird bei Mousa /80M1/ genau beschrieben. Bei Kenntnis der Linienform und damit der Linienformfaktoren g , berechnet man das 2. Moment der Linie aus (3.18):

$$\Delta B = g_o \sqrt{M_2^o}$$

Das andere Verfahren geht von der Definition des 2. Momentes nach Van Vleck (3.17) aus. Es wird bei Abragam /73A1/ erläutert und von Panzram /80P1/ vorgerechnet. Dabei wird das gesamte Spektrum in k Intervalle der Breite ΔB_k aufgeteilt. Aus den Intensitäten j_k der Linien im äußeren Magnetfeld B_k ($= B_o$) erhält man M_2^o numerisch:

$$M_2^o = \frac{\sum_k (B_k - B_o)^3 j_k \Delta B_k}{3 \sum_k (B_k - B_o) j_k \Delta B_k}$$

Die Tabelle 6.2. vergleicht die Ergebnisse für M_2^0 dieser Verfahren und nennt die ermittelten Linienformfaktoren g_0 . Zusätzlich wird noch das 2. Moment nach Van Vleck (3.19) für den Fall angegeben, daß die Linienbreite nur durch statische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursacht wird.

Substanz	Kern	ΔB in 10^{-4} T	g_0 (LFA)	M_2^0 (LFA)	M_2^0 (num.)	M_2^0 Dipol
GaP	^{71}Ga	2.65	1.15	5.31	3.94	1.09
GaAs	^{71}Ga	2.50	2.0	1.56	1.67	0.80
	^{75}As	2.7	2.0	1.82	1.73	1.34
GaSb	^{71}Ga	5.4	2.0	7.29	7.27	1.20
	^{123}Sb	6.4	2.0	10.2	10.1	0.93
InP	^{115}In	2.0	1.15	3.0	3.2	1.99
InAs	^{115}In	2.4	1.15	4.4	4.2	1.68
	^{75}As	9.9	2.0	24.5	22.1	3.60
InSb	^{115}In	9.9	2.0	24.5	25.7	1.65
	^{123}Sb	26.7	1.15	540	570	2.43

Tabelle 6.2.: Gemessene Linienbreiten in 10^{-4} Tesla, Linienformfaktoren aus der Formanalyse (LFA), sowie 2. Momente aus der LFA, aus dem numerischen Verfahren und für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in 10^{-6} T². Anm.: $g_0 = 2.0$ für Gauß-Form und 1.15 für Lorentzform der Linie.

Mit Ausnahme der Linie des ^{71}Ga in GaP stimmen die aus den gemessenen Spektren unterschiedlichen Verfahren ermittelten 2. Momente gut überein. Das mag daran liegen, daß in diesem Fall die Linie nicht eindeutig einer Gauß- oder Lorentzform zugeordnet werden konnte. Da die Linienformanalyse nicht Ziel der Messungen im Rahmen dieser Arbeit ist, sollen diese Ergebnisse hier nicht weiter diskutiert werden.

Alle aus den Messungen bestimmten 2. Momente sind größer als die Werte, die man für reine Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erwartet. Der Grund dafür liegt in den schon am Ende des Kapitels 3.2.1. beschriebenen Pseudo-Austauschwechselwirkungen / ^{55}Si , ^{57}Si , ^{58}Si / zwischen ungleichen Kernen. Da an diesem Vorgang freie Leitungselektronen beteiligt sind, ist es verständlich, daß die zusätzlichen Beiträge zur Linienbreite in den III-V-Halbleitern mit einer hohen elektronischen Leitfähigkeit (s.a. Kap. 4.1.2.) wie GaSb, InAs und vor allem InSb besonders groß sind. Detaillierte Studien dieser zusätzlichen Verbreiterung sind den Arbeiten von Shulman et al. / ^{55}Si , ^{57}Si , ^{58}Si / zu entnehmen. Die dort durchgeführten Untersuchungen der Linienbreite in den betreffenden Materialien liefern im Rahmen der Fehlergrenzen gleiche Ergebnisse wie die Breitlinienmessungen dieser Arbeit. Etwas kleinere Werte für ΔB findet man nur im Falle des ^{71}Ga in GaP ($2.26 \cdot 10^{-4} \text{ T}$) / ^{61}W / und des ^{73}As in InAs ($8.4 \cdot 10^{-4} \text{ T}$).

6.2. T_1 -Messungen an reinen III-V-Halbleitern

Daten über die Relaxation in den reinen III-V-Halbleitern werden aus zwei Gründen benötigt. Zum einen können anhand der Temperaturabhängigkeit von T_1 Rückschlüsse auf den Relaxationsmechanismus gezogen werden. Im Falle der quadrupolempfindlichen Kerne in diesen Substanzen erwartet man eine Relaxation durch dynamische Wechselwirkungen zwischen den Kernquadrupolmomenten und den durch Gitterschwingungen zeitlich schwankenden elektrischen Feldgradienten (siehe Kap. 3.3.3.). Darüber hinaus ist eine genaue Kenntnis der Relaxationsraten der reinen Verbindungen notwendig, wenn der Diffusionsbeitrag zur Relaxation bei Messungen an dotierten Proben ermittelt werden soll (Kap. 4.2.2.).

Das Relaxationsverhalten der für T_1 -Messungen zugänglichen Kerne in den reinen III-V-Halbleitern ist mit Ausnahme von ^{123}Sb in GaSb und ^{115}In in InP bei hohen Temperaturen bereits in der Diplomarbeit des Autors /84T1/ untersucht worden. Dabei zeigte sich in allen Fällen ein lineares Ansteigen der gemessenen Relaxationsraten mit dem Quadrat der Temperatur, wie es von den Theorien für die Relaxation durch Gitterschwingungen (Kap. 3.3.3.) gefordert wird. Die Ergebnisse werden weiter unten zusammengestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun die letzten "Lücken" gefüllt, d.h. es wurden T_1 -Messungen an ^{123}Ga in GaSb und ^{115}In in InP vorgenommen. Auch hier folgte die Relaxation - wie schon bei allen anderen vorhergehenden Messungen -

im gesamten untersuchten Temperaturbereich einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Dieses Verhalten wurde durch die Existenz einer Spintemperatur erklärt, da die gemessenen T_1 -Werte von minimal 2 ms größer sind als T_2 (0.1 ms).

Die Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^{123}Ga in GaSb wurden nur in einem Magnetfeld von 5.2 Tesla (Kryomagnet) bei einer Resonanzfrequenz von 28.67 MHz zwischen Raumtemperatur und 670°C bestimmt. Die Abbildung 6.1. zeigt die

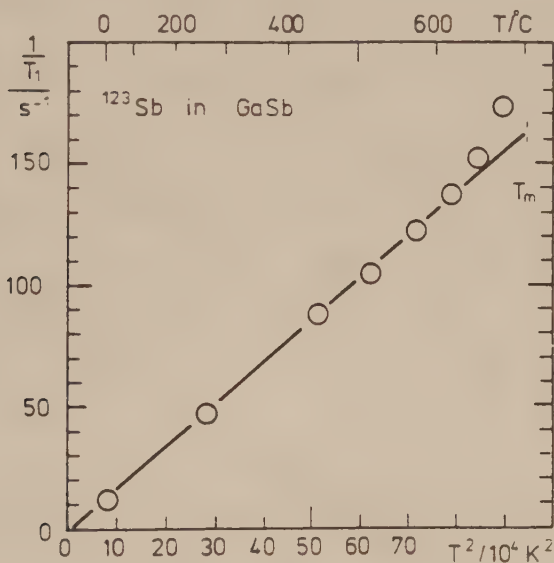


Abb. 6.1.: Gemessene Relaxationsraten $1/T_1$ des ^{123}Ga in reinem GaSb bei 28.67 MHz in Abhängigkeit vom Quadrat der absoluten Temperatur.

gemessenen Raten in der Auftragung nach Van Kranendonk, also in Abhängigkeit vom Quadrat der Temperatur. Man erkennt, daß die Relaxationsraten bis 620° auf einer Geraden liegen. Bei höheren Temperaturen kommt es zu

Abweichungen. Die Steigung und der Schnittpunkt mit der $1/T_1$ -Achse der Geraden wurden mit der linearen Regression ermittelt /69B1/. Man erhält:

$$1/T_1 = (17.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-5} T^2 + 0.3 \text{ s}^{-1}$$

Die Bedeutung der Geradensteigung m für die Wirksamkeit der Relaxation wird weiter unten diskutiert.

An Indiumphosphid waren Messungen an ^{113}In in einem Magnetfeld von 5.2 T bei einer Frequenz von 48.5 MHz bis 640° möglich, ehe starke Sinter- und Skineffekte weitere Untersuchungen bei höheren Temperaturen verhinderten. Bei 10.5 MHz (1.125 T) ließen sich die Relaxationsraten jedoch bis 915°C bestimmen. Im gesamten beobachteten Tempe-

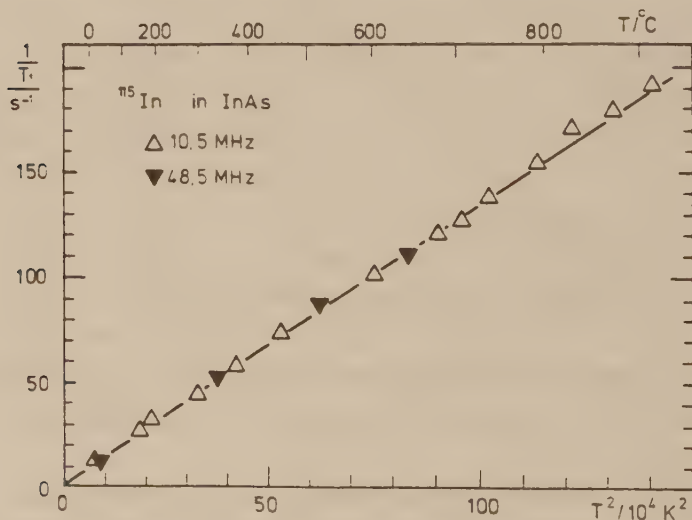


Abb. 6.2.: Gemessene Relaxationsraten des ^{113}In in reinem InP bei 48.5 MHz und 10.5 MHz in Abhängigkeit von T^2 .

raturbereich lagen die gemessenen $1/T_1$ -Werte in der Auftragung gegen das Quadrat der absoluten Temperatur wiederum auf einer Geraden:

$$1/T_1 = (13.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} T^2 + 2.45 \text{ s}^{-1}$$

Daß keine Abhängigkeit der Relaxationsraten von der Meßfrequenz gefunden wurde, entspricht den Erwartungen der Theorie für die Relaxation über Gitterschwingungen (zur Begründung siehe Kap. 3.3.3.).

Mit Hilfe der von Mieher angegebenen Funktion $E(T/\Theta_0)/62M1/$ können die hier gefundenen Temperaturabhängigkeiten von $1/T_1$ auch auf tiefe Temperaturen ausgedehnt werden. Danach beträgt die Relaxationszeit von ^{123}Sb in GaSb etwa 1.75 s und bestätigt das Meßergebnis von Mieher mit $T_1 = 1.55 \pm 0.1 \text{ s}$. Für ^{115}In ergibt die Extrapolation einen Wert von 3.9 s (Mieher: $2.93 \pm 0.05 \text{ s}$). Weitere Literaturdaten über die Relaxation dieser Kerne liegen nicht vor.

Nach Mieher /62M1/ und Van Kranendonk /54V1/ enthält die Steigung "m" der Geraden aus der Auftragung $1/T_1$ gegen T^2 für hohe Temperaturen ($T > \Theta_0$: $E(T/\Theta_0) = 1$) alle Gitter- und Kernparameter, die einen Einfluß auf die Relaxation haben. Sie ist durch die Beziehung

$$m = C / \Theta_0^2$$

mit den Gleichungen (3.53) und (3.54) für die quantitative Beschreibung der Relaxation durch Gitterschwingungen

(Kap. 3.3.3.) verbunden. Ein Vergleich der Intensität der Relaxation in den unterschiedlichen III-V-Halbleitern und Kernen beginnt daher mit einer Auflistung der erhaltenen Werte für die Steigungen der Van-Kranendonk-Geraden. Dies erfolgt in der Tabelle 6.3. zusammen mit den Debye-Temperaturen und den Kernquadrupolmomenten.

Substanz	Kern	$m / 10^{-5} \text{ K}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$Q / 10^{-28} \text{ m}^2$	Θ_D / K
GaP	^{69}Ga	2.09 ± 0.10	0.106	468
	^{71}Ga	0.80 ± 0.03	0.168	s. o.
GaAs	^{69}Ga	3.34 ± 0.18	s. o.	374
	^{71}Ga	1.28 ± 0.02	s. o.	s. o.
	^{75}As	5.38 ± 0.52	0.30	s. o.
GaSb	^{71}Ga	2.03 ± 0.13	s. o.	316
	^{123}Sb	17.5 ± 0.8	-0.68	s. o.
InP	^{115}In	13.2 ± 0.27	0.861	422
InAs	^{115}In	17.3 ± 0.5	s. o.	327
	^{75}As	15.5 ± 1.6	s. o.	s. o.
InSb	^{115}In	25.0 ± 1.5	s. o.	278

Tabelle 6.3.: Zusammenfassung der Meßergebnisse an den reinen III-V-Verbindungen (die Steigung "m" der Geraden in der Auftragung $1/T_1$ gegen T^2 . Zusätzlich sind noch einmal die Quadrupolmomente Q und die Debye-Temperaturen Θ_D aufgelistet.

Die Steigung "m" der Van-Kranendonk-Geraden, von nun an als "Wirksamkeit" auf die Relaxation bezeichnet, enthält nach (3.54) wenige aus den Quadrupoloperatoren hergeleitete Größen (Q, I) sowie zahlreiche kernunabhängige Gitter- und Substanzparameter, die für die Beschreibung des elektrischen Feldgradienten benötigt werden. Letztere sind für unterschiedliche Isotope (^{69}Ga und ^{71}Ga) auf einem bestimmten Gitterplatz identisch. Die Wirksamkeiten sollten sich dann nur nach (3.54) durch das Quadrat der jeweiligen Kernquadrupolmomente unterscheiden, da beide Isotope denselben Kernspin $I = 3/2$ haben. Diese Forderung läßt sich durch den Vergleich der durch Q^2 dividierten Wirksamkeiten überprüfen. In GaP erhält man:

$$m(^{69}\text{Ga}) / Q^2(^{69}\text{Ga}) = 740 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2} \text{ m}^{-4}$$

$$m(^{71}\text{Ga}) / Q^2(^{71}\text{Ga}) = 712 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2} \text{ m}^{-4}$$

Für GaAs ergibt sich:

$$m(^{69}\text{Ga}) / Q^2(^{69}\text{Ga}) = 1140 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2} \text{ m}^{-4}$$

$$m(^{71}\text{Ga}) / Q^2(^{71}\text{Ga}) = 1180 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2} \text{ m}^{-4}$$

Im Rahmen der Fehlergrenzen wird also die Abhängigkeit der Relaxationsraten von den Kernquadrupolmomenten durch die Messungen gut wiedergegeben. Damit wird unterstrichen, daß die beobachteten Relaxation über dynamische Quadrupolwechselwirkungen abläuft.

Weitere Informationen über die Gitterschwingungen in den III-V-Halbleitern liefert der Vergleich der Wirksamkeiten gleicher Kerne in unterschiedlichen Substanzen. Nach dem

einfachen Ansatz von Mieher sollten sich die Relaxationsraten der Gruppe-III- und Gruppe-V-Elemente in den verschiedenen III-V-Halbleitern (alle haben die gleiche Zinkblendestruktur) nur durch den Kehrwert von θ^2 unterscheiden (3.53). Um diese Annahme zu verifizieren, wird die Wirksamkeit "m" mit θ_0^2 multipliziert. Das Ergebnis entspricht den Relaxationsraten bei θ_0 , bei der Temperatur also, bei der gerade alle Schwingungen im Festkörper angeregt sind. Für die ^{71}Ga -Kerne in GaP, GaAs und GaSb erhält man

$$\begin{aligned} 1/T_1(\theta_0) &= 1.75 \text{ s}^{-1} && \text{in GaP,} \\ 1/T_1(\theta_0) &= 1.79 \text{ s}^{-1} && \text{in GaAs und} \\ 1/T_1(\theta_0) &= 2.03 \text{ s}^{-1} && \text{in GaSb.} \end{aligned}$$

Im Falle von GaP und GaAs ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem von der Theorie geforderten Verhalten und den Meßergebnissen. Für GaSb kann die Abweichung (von einem Mittelwert) von 5 % toleriert werden. Auch für ^{115}In in InP, InAs und InSb kann ein solcher Vergleich angestellt werden:

$$\begin{aligned} 1/T_1(\theta_0) &= 23.5 \text{ s}^{-1} && (\text{InP}); \\ 1/T_1(\theta_0) &= 18.5 \text{ s}^{-1} && (\text{InAs}); \\ 1/T_1(\theta_0) &= 19.3 \text{ s}^{-1} && (\text{InSb}). \end{aligned}$$

Hier streuen die Werte etwas mehr, dennoch muß auch hier angenommen werden, daß die unterschiedliche Intensität der Relaxation in den III-V-Halbleitern durch deren Debye-Temperaturen gekennzeichnet wird.

Überträgt man dieses einfache Modell, in dem die Relaxationsraten nur von den Kerngrößen und den Debye-Temperaturen abhängen, auf die Messungen an den Gruppe-V-Elementen, so erhält man keine vergleichbaren Ergebnisse wie an den Gruppe-III-Elementen. Die Wirkung der Gitterschwingungen auf die "Anionen" und "Kationen" in den Halbleitern (nach der Berücksichtigung von Q , I , β und Θ_D - siehe (3.54)), ist im InAs annähernd gleich, im GaAs ist die Relaxation des "Kations", in GaSb die des "Anions" größer.

Die nicht weiter zu klärenden Unterschiede im Relaxationsverhalten der Gruppe-V-Elemente in den unterschiedlichen III-V-Halbleitern stehen in einem klaren Gegensatz zu den Beobachtungen an den "Kationen". Dort ist die Relaxation - nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Debye-Temperaturen - unabhängig davon, welche "Anionen" sich in der Probe befinden. Auf die Gallium- oder Indiumteilchen im Gitter wirken also in den verschiedenen Verbindungen sehr ähnliche dynamische Prozesse. Dieses Verhalten kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß die zur Spin-Gitter-Relaxation notwendigen Änderungen der elektrischen Feldgradienten überwiegend durch die Schwingungen der Gruppe-III-Elemente erfolgen. Die Schwingungen im "Anionen"-Untergitter bewirken offenbar nur kleine Feldgradienten, die möglicherweise für die eigene Relaxation dominant sind, aber auf das Relaxationsverhalten der weiter entfernten "Kationen" kaum einen Einfluß haben.

7. Messungen an dotierten Proben

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit an den III-V-Verbindungen GaP, GaAs, GaSb, InP und InAs mit unterschiedlichen Dotierungen durchgeführt. Dabei handelte es sich in allen untersuchten Halbleitern um Zusätze von metallischem Kupfer und Silber. In einigen Fällen erfolgten außerdem noch Dotierungen mit anderen Fremdteilchen (Cd, Ni, Li, In, Au), um deren Einfluß auf die Relaxation zu studieren. Die Auswahl wird weiter unten im Text begründet.

Wie schon in 1. Kapitel erwähnt wurde, ist mit T_1 -Messungen im starken Magnetfeld eine Bestimmung von Diffusionskoeffizienten im Bereich zwischen 10^{-9} und $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ möglich. Solche Diffusionsvorgänge sind im untersuchten Temperaturbereich um viele Größenordnungen schneller als die Selbstdiffusion in den III-V-Halbleitern (Tab. 2.2.). Wenn die Platzwechselprozesse der Fremdteilchen im Festkörper unter Beteiligung regulärer Gitterplätze (Leerstellen) ablaufen, können ihre Sprungfrequenzen aber höchstens um eine Größenordnung schneller sein als die der Wirtsgitterteilchen (Selbstdiffusion) /78B1, 84B1/. Damit ist eine solche Fremdteilchen-Diffusion in den III-V-Halbleitern nicht mit den T_1 -Messungen im Rahmen dieser Arbeit nachweisbar. Einflüsse auf die Spin-Gitter-Relaxationsrate können daher nur von Platzwechselvorgängen im Zwischengitter erwartet werden.

7.1. Dotierungen ohne Einfluß auf die Relaxation

7.1.1. Galliumphosphid mit Gold

An einer GaP-Probe mit einem Goldgehalt von 0.8 Molprozent wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit an dem Kern ^{69}Ga in einem Magnetfeld von 0.49 Tesla ($\nu_L = 5 \text{ MHz}$) bestimmt. Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses bei dieser Frequenz waren Messungen nur bis 500°C möglich. Bei höheren Temperaturen (bis 900°C) konnten allerdings Messungen an dem Galliumisotop ^{71}Ga in einem

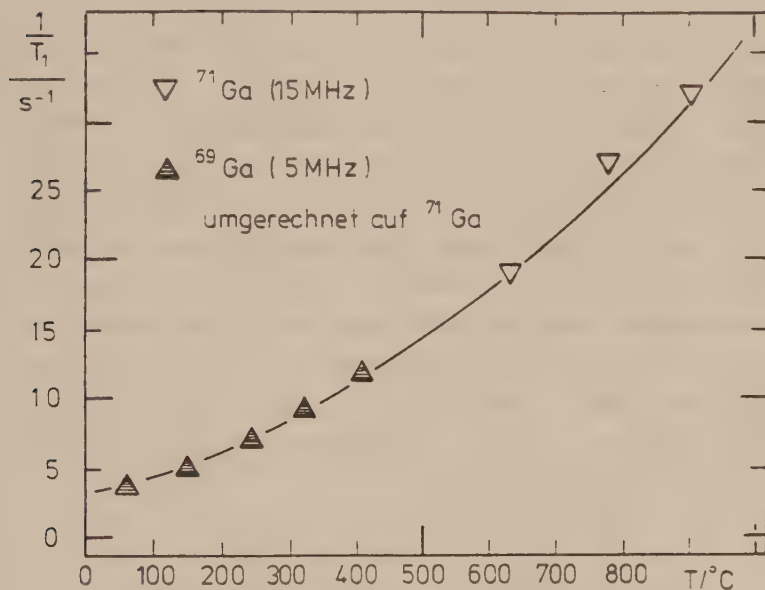


Abb.7.1.1. Gemessene Relaxationsraten des ^{71}Ga in GaP mit einem Goldzusatz von 0.8 % im Vergleich zu den Daten der reinen Substanz (durchgezogene Linie). Die Ergebnisse an ^{69}Ga wurden auf die Verhältnisse des ^{71}Ga umgerechnet.

Feld von 1.15 Tesla, also bei 15 MHz, vorgenommen werden. Die Abbildung 7.1.1. zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Damit beide Meßreihen besser miteinander verglichen werden können, wurden die gemessenen Relaxationsraten des ^{69}Ga auf die Verhältnisse des ^{71}Ga umgerechnet. Beide Kerne unterscheiden sich nur durch ihre Quadrupolmomente (Tab.2.1.). Da die Relaxationsrate in reinen und dotierten Proben proportional zu Q^2 ist (3.50.), kann der $1/T_1$ -Wert für ^{71}Ga aus den Messungen an ^{69}Ga durch Multiplikation mit den quadratischen Verhältnissen der Quadrupolmomente (1/2.51) erhalten werden.

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich weichen die gemessenen Relaxationsraten im Rahmen der Fehlergrenzen nicht von den Werten der reinen Substanz ab. Die Gold-Diffusion leistet also keinen meßbaren Beitrag zur Relaxation. Ein solches Verhalten kann viele Ursachen haben (z.B. nur Diffusion über einen substitutionellen Mechanismus, zu geringe Löslichkeit im Zwischengitter oder für T_1 -Messungen nicht geeignet schnelle Sprungfrequenzen). Da auch bisher keinerlei Literaturdaten über die Diffusion von Gold in GaP vorliegen, können aus den hier durchgeführten Messungen keine Schlüsse auf Einbau und Platzwechsel gezogen werden.

7.1.2. GaAs mit verschiedenen Zusätzen

Die im folgenden beschriebenen T_1 -Messungen an GaAs mit Zusätzen von Lithium, Silber, Nickel und Indium wurden nur am Isotop ^{71}Ga bei 15 MHz ($B=1.15\text{ T}$) vorgenommen.

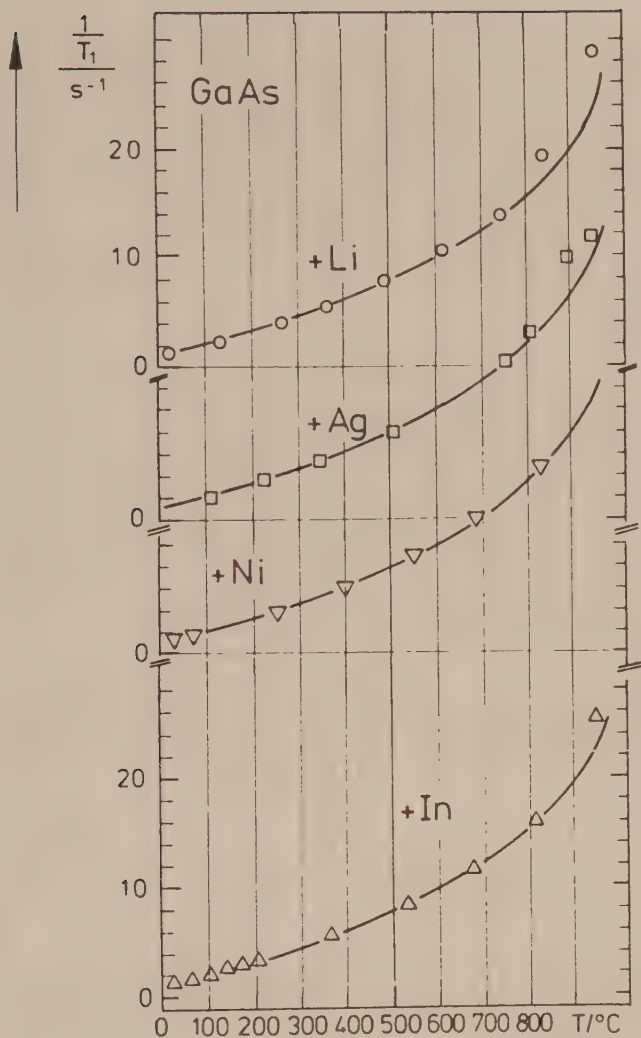


Abb. 7.1.2.: Gemessene Relaxationsraten an ^{71}Ga bei 15 MHz in GaAs + 0.75 % Li, GaAs + 0.12 % Ag, GaAs + 1 % Ni und GaAs + 0.34 % In. Der Relaxationsverlauf der reinen Proben wird durch die durchgezogene Linie dargestellt. (Temperaturskala gleichbleibend, $1/T_1$ -Skalierung für jede Probe neu beginnend).

Die Einwaage-Konzentrationen sind in der Legende der Abbildung. 7.1.2. angegeben. Bei allen Messungen folgte die Relaxation einem Zeitgesetz erster Ordnung. Da die Spin-Spin-Relaxationszeit mit ungefähr $2 \cdot 10^{-4}$ s immer wesentlich kürzer war als T_1 (siehe Abb. 7.1.2.), kann dieses Verhalten durch die Existenz einer Spintemperatur erklärt werden.

Auf die schnelle Diffusion von Lithium weisen Tracer-Diffusionsuntersuchungen von Fuller und Wolfstirn aus den Bell-Laboratorien hin /62F1/. Für Silber in GaAs findet man mehrere, sich in Bezug auf die Diffusionskoeffizienten und den Einbau sehr widersprechende Literaturangaben /64B1, 62R1, 75C1/. In beiden Fällen wird jedoch die Diffusion im Zwischengitter des GaAs vermutet.

Daß die gemessenen Relaxationsraten zwischen Raumtemperatur und 950°C in beiden Proben nicht von den Daten der reinen Substanz abweichen (oberer Teil der Abb. 7.1.2.), kann durch eine geringe Löslichkeit im Zwischengitter in Verbindung mit der schwachen Empfindlichkeit der NMR-Messungen am ^{71}Ga erklärt werden. Im Vergleich zu ^{115}In ($I=9/2$) mit seinem Quadrupolmoment von $0.861 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ und einem Sternheimer-Faktor um 170 (siehe Kapitel 7.3.1.4.) ist die Wirksamkeit des ^{71}Ga ($I=3/2$, $Q=0.106 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$, γ etwa 40 /75S1/) bei ähnlichen Gitterparametern nach (3.68) etwa 55 mal geringer. In InAs gelingt noch der Nachweis von etwa 5 ppm auf Zwischengitterplätzen eingebautem Kupfer, im Galliumarsenid sollte daher die Nachweisgrenze (Differenzbildung zur reinen Probe) bei etwa 300 ppm liegen.

Über die Diffusion von Nickel in III-V-Halbleitern existieren bisher keine Daten. In Silizium wird allerdings eine relativ schnelle Diffusion - vornehmlich im Zwischengitter - beobachtet /83S2/. Im untersuchten Temperaturbereich konnte jedoch kein Einfluß der Diffusion von Nickel auf die Relaxation beobachtet werden.

Auch die Platzwechselforgänge von Indium in GaAs (Bedeutung: siehe Kap. 7.3.2.2.) bewirken keine meßbaren Abweichungen von der Relaxation der reinen Probe. Nach Kendall /64K1/ erfolgt die Diffusion über substitutionelle Mechanismen, Erfahrungen bei der Kontaktierung von GaAs mit In-Metall weisen aber auf eine schnelle Diffusion hin. Wie im Falle des Nickels im GaAs kann aufgrund der fehlenden Diffusionsdaten aus der Literatur nur spekuliert werden, warum keine Einflüsse auf die Relaxationsraten gemessen werden. Wahrscheinlich ist die Diffusion zu langsam, aber auch eine zu geringe Löslichkeit der u.U. schnell im Zwischengitter diffundierenden Teilchen kann nicht ausgeschlossen werden.

7.1.3. Indiumphosphid und Silber

Die Diffusion von Silber in Indiumphosphid wurde von einer Arbeitsgruppe aus Nottingham um B. Tuck /83C1, 83C2, 84T2/ eingehend untersucht. Die Autoren finden dort einen komplizierten Platzwechselmechanismus unter Beteiligung von Phosphor-Leerstellen und regulären Indium-Positionen (als $V_P Ag_{1/2} V_P$; vgl. Kap. 7.2.1.) neben der sehr schnellen Silber-Diffusion im Zwischengitter (Diffusionskoeffizienten werden nicht angegeben).

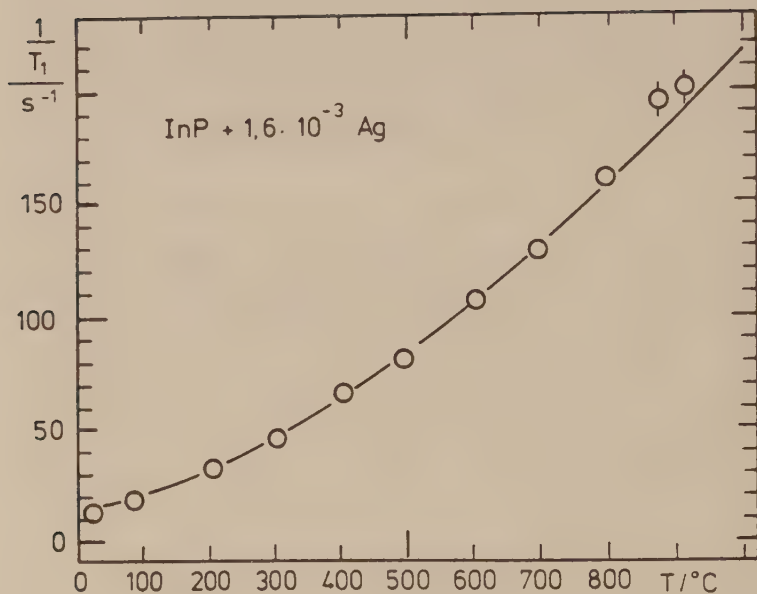


Abb. 7.1.3.: Gemessene Relaxationsraten des ^{115}In in InP mit 0.16 % Silber bei 10.5 MHz.

Die Messungen an ^{115}In bei 10.5 MHz in einem Magnetfeld von 1.12 Tesla zwischen Raumtemperatur und 900°C zeigen keine Abweichungen vom Relaxationsverhalten im reinen InP (Kap. 6.2.). Auch hier muß davon ausgegangen werden, daß die Ag-Löslichkeit im Zwischengitter zu gering ist, um mit konventionellen T_1 -Messungen untersucht werden zu können. Nach Chaoui und Tuck /83C2/ ist sie bei 700°C kleiner als 10^{16}cm^{-3} , also $< 0.5 \text{ ppm}$

7.1.4. Indiumarsenid und Nickel

Die Diffusion von Nickel in Indiumarsenid ist - wie in GaAs - bisher nicht mit Tracer-Methoden untersucht worden. Im Silizium hingegen liegen Messungen vor, die durch schnelle Platzwechselvorgänge im Zwischengitter gedeutet wurden /83S2/.

Für die T_1 -Messungen an ^{115}In im starken Magnetfeld von 5.2 Tesla wurde eine Probe mit einer Einwaage von 0.2% Nickel hergestellt. Um bei der hohen Meßfrequenz von 48.5 MHz oberhalb von 500°C noch Messungen vornehmen zu können (Skin-Effekt !), wurde die Substanz mit etwa 60 % Quarzpulver "verdünnt" (Kap. 5.2.).

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich war das Relaxationsverhalten durch ein Zeitgesetz erster Ordnung zu beschreiben. Dieses Verhalten kann durch die Existenz einer Spintemperatur (vgl. Kap. 6.2. und Kap. 3.3.2.) erklärt werden.

Die Abbildung 7.1.4. zeigt die Ergebnisse der Messungen zwischen 25 und 720°C. Während die $1/T_1$ -Werte bei tiefen Temperaturen auf den Relaxationsraten der reinen Proben liegen, scheint oberhalb von 450°C ein geringer Diffusionseinfluß vorhanden zu sein. Die Abweichungen vom Relaxationsverhalten der reinen Proben sind aber in diesem Bereich konstant. Ein Relaxationsratenmaximum wird nicht durchlaufen. Da $\Delta(1/T_1)$ mit etwa $(20 \pm 15) \text{ s}^{-1}$ klein gegenüber $1/T_1$ ($> 100 \text{ s}^{-1}$) ist, liegt die Abweichung im Rahmen der Fehlergrenzen der Messung: Der beobachtete

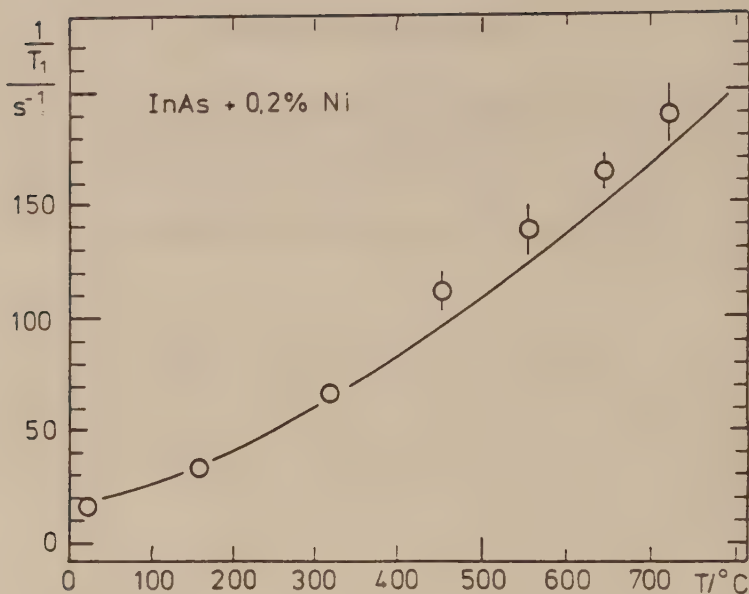


Abb. 7.1.4.: Gemessene Relaxationsraten des ^{113}In in $\text{InAs}+0.2\% \text{ Ni}$ bei 48.5 MHz im Vergleich zur Relaxation in der reinen Probe (durchgezogene Gerade)

Einfluß ist nicht als signifikant anzusehen. Möglicherweise spielt hier auch die Anwesenheit des SiO_2 , das zur Verhinderung der Sintereffekte zugesetzt wurde (Kap. 5.2.), eine geringe Rolle.

Daß kein deutlicher Einfluß des Nickels auf die Relaxation zu beobachten ist, kann dieselben Gründe haben wie in allen anderen in diesem Abschnitt zuvor beschriebenen Systemen (geringe Löslichkeit im Zwischengitter, zu langsame oder zu schnelle Diffusion). Schlüsse auf Einbau oder Diffusion des Nickels in InAs können daher den T_1 -Messungen nicht entnommen werden.

7.2. Dotierungen mit einem Einfluß auf die Relaxation bei hohen Temperaturen

7.2.1. Galliumphosphid mit Kupfer

An einer mit GaP-Probe, der 0.69 Molprozent Kupfer zugesetzt worden war, wurden T_1 -Messungen an ^{71}Ga in einem Magnetfeld von 1.16 T, d.h. bei einer Frequenz von 15 MHz, zwischen Raumtemperatur und 1015°C durchgeführt. Das Relaxationsverhalten in dieser Substanz folgte im gesamten Temperaturbereich einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Dies kann durch die Existenz einer Spintemperatur ($T_2 \ll T_1$, siehe Tab. 6.1.) begründet werden.

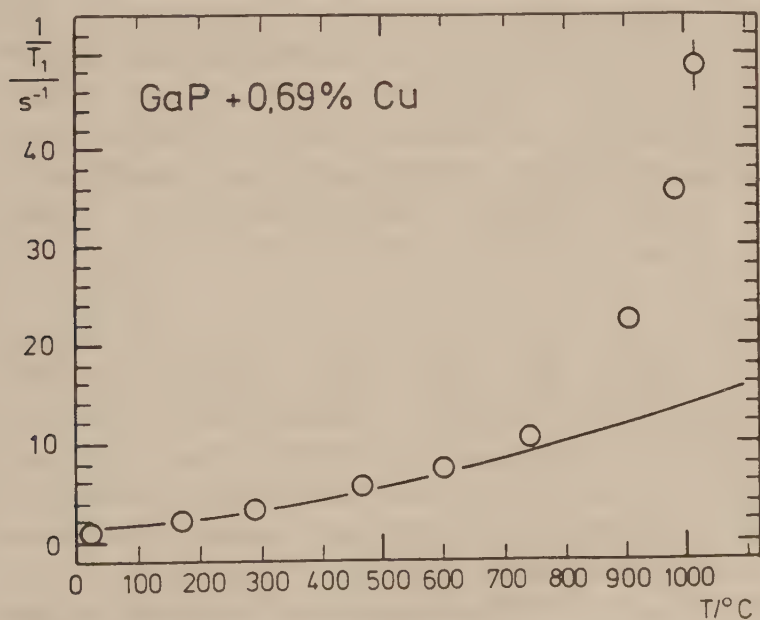


Abb. 7.2.1.: Gemessene Relaxationsraten an ^{71}Ga in GaP mit 0.69 % Cu bei 15 MHz im Vergleich zur reinen Probe.

Die Meßergebnisse zeigt die Abb. 7.2.1.. Abweichungen von dem Relaxationsverhalten der reinen Probe (durchgezogene Kurve) sind erst oberhalb von 700°C zu erkennen. Der zusätzliche Beitrag zur Relaxation steigt mit zunehmender Temperatur stark an ($\Delta T_1(1015^\circ\text{C}) = 30 \text{ s}^{-1}$) und durchläuft im untersuchten Temperaturbereich kein Maximum.

Das Relaxationsverhalten in GaP mit Cu erinnert sehr an die mit Kupfer dotierten GaAs-Proben, die bereits bei 600°C erste Abweichungen von der Reinsubstanz zeigen aber auch bis 1050°C kein Ratenmaximum passieren /84T1/. Die Tracer-Diffusionsuntersuchungen /64H1, 67B2/ weisen auf eine sehr schnelle Diffusion im Zwischengitter hin. Danach werden Relaxationsratenmaxima zwischen 140 und 250°C erwartet. Daß diese bei den durchgeführten Messungen in GaAs (an ^{71}Ga und ^{75}As) nicht beobachtet wurden, konnte auf die geringe Löslichkeit im Zwischengitter zurückgeführt werden. Für den Anstieg der Relaxationsraten oberhalb von 600°C wurde keine befriedigende Erklärung gefunden.

Schneider und Nebauer /78S2/ finden bei ihren Tracer-Untersuchungen des ^{64}Cu in GaP ebenfalls eine sehr schnelle Kupfer-Diffusion im Zwischengitter. Ein Relaxationsmaximum wäre demnach bei 500°C zu erwarten, wenn nicht die von diesen Autoren festgestellte Löslichkeit von weniger als 1 ppm bei dieser Temperatur zu gering wäre, um meßbare Einflüsse auf die Relaxationsraten des ^{71}Ga zu zeigen. Im Tracer-Experiment findet die Kupfer-Diffusion überwiegend im Zwischengitter statt, die interstitiell eingebauten Kupfer-Teilchen werden jedoch durch

Phosphor-Leerstellen eingefangen. Bei hohen Kupfer-Konzentrationen in GaP wirkt Cu als Tripel-Akzeptor. Schneider und Nebauer schlagen dafür einen Kupfer-P-Leerstellen-Komplex,



neben einem einfachen substitutionelle Einbau vor:



Dies erklärt auch das durch Hall und Racette /64H1/ gefundene Verhalten des Cu in GaAs als Tripel-Akzeptor.

Der in den T_1 -Messungen in GaP und GaAs mit Kupfer beobachtete Einfluß auf die Relaxationsrate ist in beiden Fällen wahrscheinlich nicht der schnellen Zwischengitter-Diffusion zuzuordnen. In Anbetracht der Tatsache, daß in GaAs in einem Temperaturbereich von über 400°C nur die Tieftemperaturflanke eines Maximums beobachtet wird (in GaP über mehr als 300°C), sollte die Temperaturabhängigkeit der hier Einfluß nehmenden Platzwechselvorgänge durch eine nicht allzu große Aktivierungsenergie zu beschreiben sein. Relativ kleine Aktivierungsenergien findet man im allgemeinen auch für die Leerstellen-Sprünge. Möglicherweise werden durch die T_1 -Messungen also erste Einflüsse der Leerstellen-Bewegung in GaP und GaAs sichtbar. Allerdings kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß Platzwechselvorgänge des komplexierten oder substitutionell eingebauten Kupfers für diesen zusätzlichen Beitrag zur Relaxationsrate verantwortlich sind.

7.2.2. GaSb mit Kupfer

Erste Messungen zur Untersuchung der Kupfer-Diffusion in GaSb erfolgten an einer Probe mit 1.7 % Kupfer an ^{71}Ga bei 15 MHz (Magnetfeld 1.16 Tesla). Die Relaxation folgte bei allen Meßpunkten einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die gemessenen Relaxationsraten zeigt die Abbildung 7.2.2.. Abweichungen vom Relaxationsverhalten der reinen Proben sind nicht zu verzeichnen.

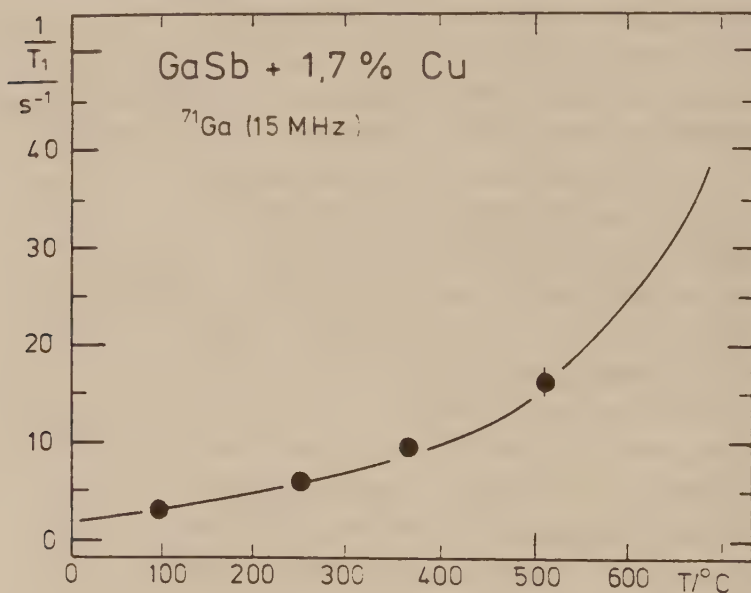


Abb. 7.2.2.: Gemessene Relaxationsraten des ^{71}Ga in GaSb + 1.7 %Cu bei 15 MHz (durchgezogene Kurve: reine Proben).

Da die Empfindlichkeit des ^{71}Ga gegenüber dem ^{123}Sb etwa zehnmals geringer ist (siehe (3.68); Quadrupolmoment und Kernspin: Tab.2.1., $(1-\gamma): /75\text{S1/}$), wurden ergänzende

Messungen in neu präparierten GaSb-Proben mit unterschiedlichen Kupfer-Einwaagekonzentrationen an ^{123}Sb bei 28.67 MHz im Kryomagneteten (5.2 Tesla) vorgenommen.

An diesem Kern ließ sich die Relaxation nur bei einigen wenigen Messungen durch ein Zeitgesetz 1. Ordnung beschreiben. Zumeist wurde ein mehrfach exponentieller Magnetisierungsverlauf beobachtet. Für einen Kern mit dem Spin $I=7/2$ wie ^{123}Sb findet man in der Literatur bisher keine theoretischen Konzepte für die Auswertung unter solchen Bedingungen. Die in der Abb. 7.2.3. gezeigten Relaxationsraten entstammen daher einer Abschätzung im Bereich der kurzen Verzögerungszeiten (Kap. 4.2.1.).

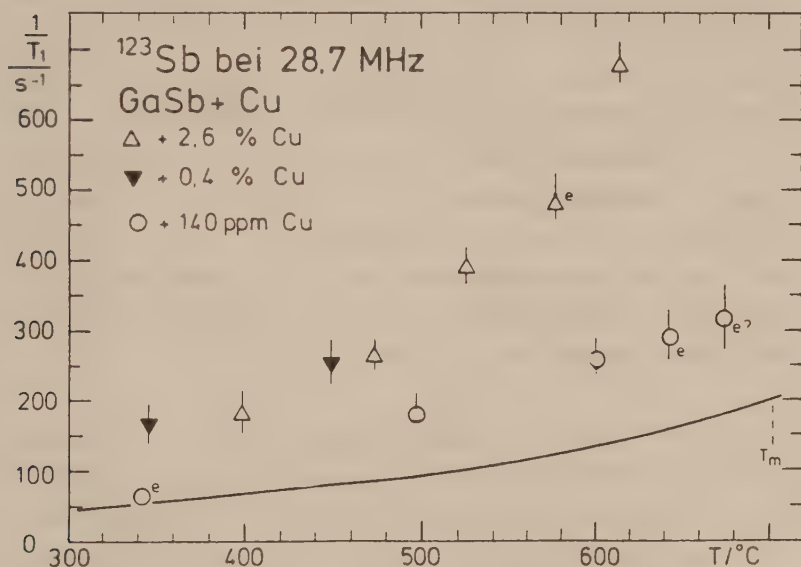


Abb. 7.2.3.: Maximale Abschätzungen der Relaxationsraten von ^{123}Sb in GaSb mit unterschiedlichen Cu-Zusätzen (kein Zeitgesetz 1. Ordnung). e : einfach exponentielle Auswertung möglich.

Die gemessenen Relaxationsraten in beiden Proben mit 2.6% und 0.4% unterscheiden sich nicht signifikant. Dies kann durch Löslichkeitseffekte erklärt werden. Oberhalb von 300°C ist ein klarer Einfluß auf die Relaxation nach der Dotierung mit Kupfer feststellbar. Nach weiterer Verdünnung auf 140 ppm Cu liegen die $1/T_1$ -Werte deutlich niedriger. Bei 620°C ist der Diffusionsbeitrag zur Relaxation in der mit 140 ppm Cu-Zusatz etwa fünfmal kleiner als in den höher dotierten Proben. Daraus kann auf eine Cu-Löslichkeit in GaSb bei 600°C von etwa 700 ppm geschlossen werden.

Bisher liegen keine Literaturdaten über schnelle Diffusionsvorgänge in GaSb vor. Daher kann aufgrund der Messungen in dieser Arbeit, die wegen der Abweichungen von einem Zeitgesetz 1. Ordnung bei $I = 7/2$ auch nicht ganz eindeutig auszuwerten sind, nicht angegeben werden, welche Gitterdefekte (Cu-Teilchen oder Leerstellen) durch ihre Platzwechselvorgänge für die beobachtete Relaxation verantwortlich sind. Die Abweichungen von den $1/T_1$ -Werten der reinen Substanzen schon bei 300°C legen allerdings nahe, daß dieser Effekt durch interstitiell diffundierende Kupfer-Teilchen erzeugt wird.

Der Grund für die Abweichungen von einem Zeitgesetz 1. Ordnung für die Relaxation ist dem Autor nicht bekannt. Das Verhältnis von T_1 zu T_2 , (Tab. 6.1.) ist so groß, daß eigentlich mit der Existenz einer Spintemperatur gerechnet werden müßte. Möglicherweise kann dieses Verhalten durch eine nicht homogene Verteilung des Kupfers innerhalb der Proben bewirkt werden.

7.2.3. GaSb mit Silber

Auch in GaSb mit einem Zusatz von einem Molprozent Silber wurde die Relaxation des ^{123}Ga bei 5.2 Tesla bis kurz unterhalb des Schmelzpunktes untersucht. Im Gegensatz zu den Kupfer-dotierten Proben folgte hier die Relaxation in allen Fällen einem Zeitgesetz erster Ordnung. Dies kann durch die Existenz einer Spintemperatur ($T_2 \ll T_1$) erklärt werden.

Die Abbildung 7.2.4. zeigt die gemessenen Relaxationsraten im Vergleich zu den Daten der reinen Substanz. Der Einfluß der zugesetzten Silberteilchen ist erst oberhalb

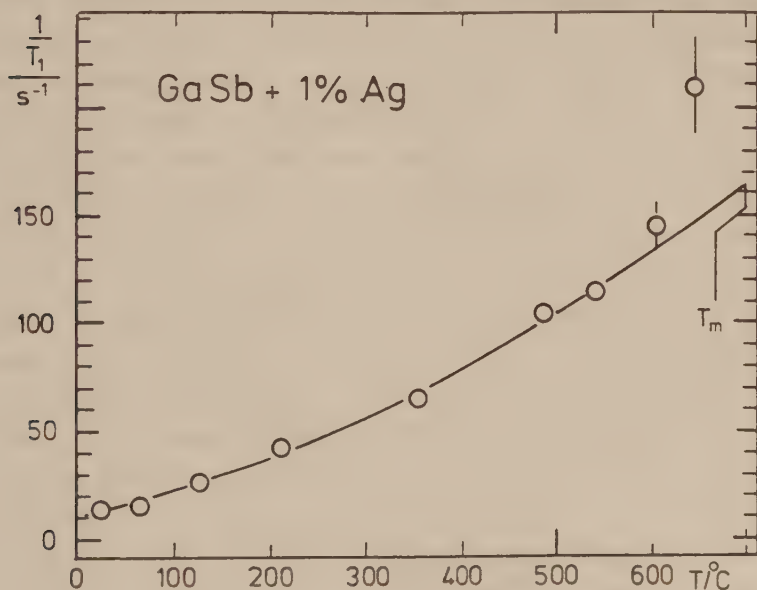


Abb. 7.2.4.: Gemessene Relaxationsraten an ^{123}Sb in GaSb + 1% Ag.

von 600°C zu erkennen. Allerdings sind bei diesen Temperaturen wegen des schlechten S/N-Verhältnisses nur noch Messungen mit größeren Unsicherheiten möglich. Der gefundene zusätzliche Beitrag zur Relaxation des ^{123}Sb bei 640° ist jedoch signifikant.

Ähnlich wie in GaSb mit Kupfer können zur Aufklärung der Platzwechselfvorgänge, die den Abweichungen von dem Relaxationsverhalten der reinen Proben zugrunde liegen, keine weiteren Untersuchungen aus der Literatur zu Rate gezogen werden. Aus diesem Grund könnten die hier durchgeführten Messungen lediglich zu Spekulationen über eine interstitielle Silber-Diffusion in GaSb führen. In Anbetracht der geringen Aussagekraft dieser Ergebnisse wird darauf verzichtet.

7.3. Maxima im temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationsraten durch Fremtteilchen-Diffusion

7.3.1. Indiumarsenid und Kupfer

Die Diffusion von Kupfer in Indiumarsenid war nach Wissen des Autors der erste Platzwechselmechanismus in den III-V-Halbleitern, der durch temperaturabhängige Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit untersucht wurde [84T1]. In dieser Diplomarbeit des Autors wurden Messungen an $^{115}\text{-Indium}$ in einem Magnetfeld von 5.2 Tesla (also bei einer Frequenz von 48.5 MHz) zwischen Raumtemperatur und etwa 470°C durchgeführt. Bei höheren Temperaturen verhinderte der mit zunehmender elektronischer Leitfähigkeit ansteigende Skineffekt in Verbindung mit fortschreitenden Sinterprozessen in der Probe (Kap. 4.1.2. und Kap. 5.3.) weitere Messungen. Untersucht wurde eine Reihe von Proben mit unterschiedlichen Kupfer-Konzentrationen zwischen 10000 und 25 ppm. Erst bei dieser kleinsten Dotierung wurde die Löslichkeitsgrenze unterschritten, und es war eine Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten zu sehen. Die Relaxationsraten durchliefen ein Maximum bei etwa 430°C (siehe Abb. 7.3.1.). Aus diesen Messungen konnte die Temperaturabhängigkeit der Kupfer-Sprungfrequenzen im InAs ermittelt werden.

An dieser Probe wurde auch die Frequenzabhängigkeit der Relaxation untersucht. Messungen bei 10.5 und 4.85 MHz wiesen Abweichungen von dem Zeitgesetz 1. Ordnung für die Relaxation auf, so daß die T_1 -Werte nicht genau bestimmt

werden konnten. Es ließ sich aber abschätzen, daß die maximale Relaxationsrate deutlich höher war als bei 48.5 MHz und die zugehörige Temperatur niedriger lag (vgl. die Tabellen A2-2.1 bis A2-2.5 in /84T1/). Quantitativ jedoch war die beobachtete Frequenzabhängigkeit nicht so stark ausgeprägt wie es den Erwartungen aus der Theorie entsprochen hätte.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ergänzend zu den schon vorhandenen Messungen an ^{113}In noch die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationsrate untersucht werden. Zur Untermauerung dieser Ergebnisse bedarf es zusätzlicher Messungen derselben Proben an ^{75}As . Dieser Kern verfügt nämlich mit einem Kernspin $I=3/2$ über ein Spinsystem, das im Gegensatz zu den komplizierten Verhältnissen des ^{113}In -Kerns ($I=9/2$) gut in der Literatur - sowohl theoretisch /57C1/ als auch experimentell (z.B. 85H2/-) untersucht worden ist.

7.3.1.1. Messungen und Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1 in Indiumarsenid mit Kupferzusätzen nur in einem Magnetfeld von 5.2 T an den Kernen ^{75}As bei 37.8 MHz und ^{113}In bei 48.5 MHz im Temperaturbereich von 20°C bis etwa 530°C durchgeführt. Die Erhöhung der maximal möglichen Meßtemperatur bei diesen hohen Meßfrequenzen um etwa 60°C im Vergleich zur Diplomarbeit /84T1/ gelang durch die im Kapitel 5.3. beschriebene Behandlung

der Proben. Messungen an ^{75}As bei Frequenzen von 10 MHz und darunter scheiterten an dem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis im Zusammenspiel mit einem sehr kurzen FID (vgl. die Breitlinienmessungen aus Kap. 6.1.).

Die Spin-Gitter-Relaxation bei allen Messungen in dem starken Magnetfeld ließ sich mit einem Zeitgesetz 1. Ordnung beschreiben.

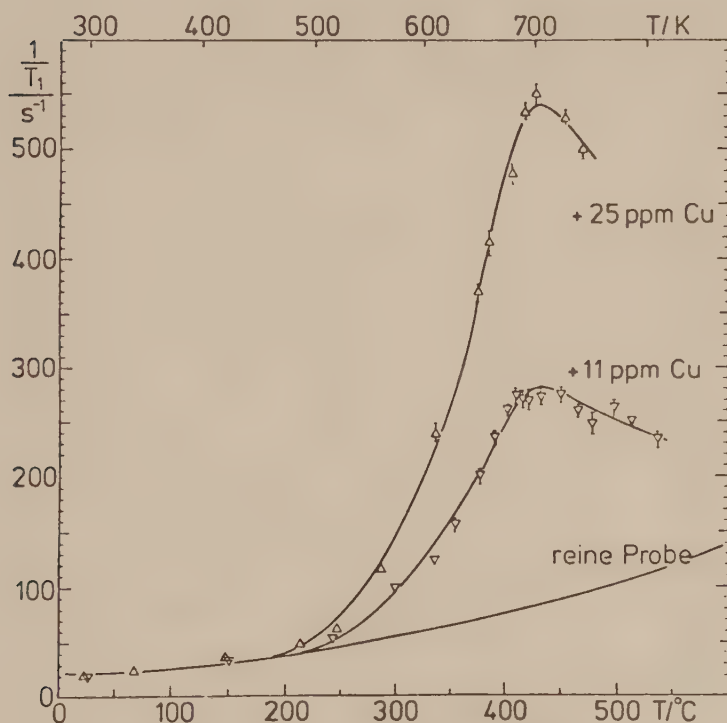


Abb.7.3.1.: Gemessene Relaxationsraten ($1/T_1$) an $^{115}\text{Indium}$ in InAs mit Kupfer-Zusätzen

Nach der Verdünnung der noch vorhandenen Probe mit 25 ppm Kupferzusatz auf 11 ppm wird bei den Messungen an ^{115}In auch ein Maximum im Temperaturverlauf der Relaxationsrate (Abb. 7.3.1. im Vergleich zu der Probe mit 25 ppm Cu) bei etwa 450°C gefunden. Die maximale Relaxationsrate für 11 ppm Kupfer beträgt 280 s^{-1} und liegt damit um 190 s^{-1} über dem Wert der reinen Probe. Nach Abzug der Relaxationsraten für die reinen Proben erhält man den in der Abbildung 7.3.2. dargestellten Beitrag der Cu-Diffusion zur Relaxationsrate von ^{115}In mit Maxima bei einer Temperatur von 435°C für beide Konzentrationen.

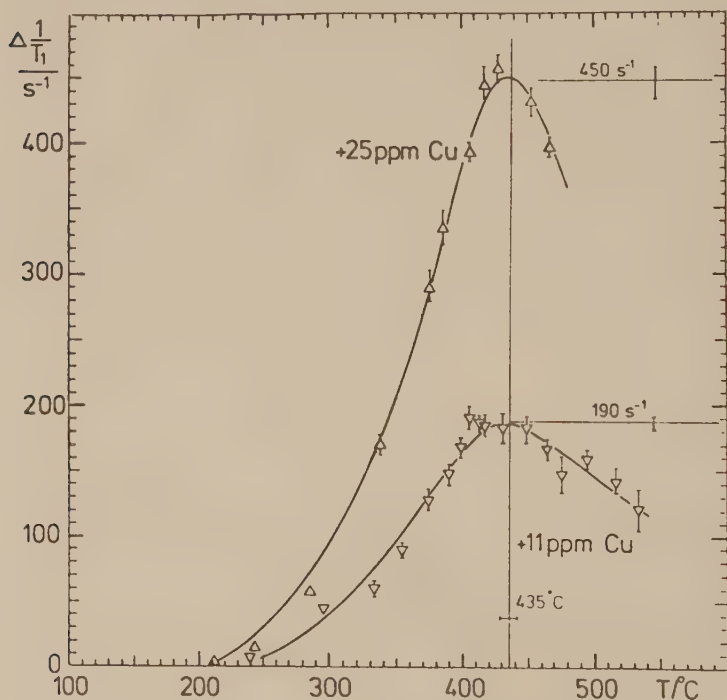


Abb.7.3.2.: Diffusionsbeitrag zur Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ des ^{115}In in Indiumarsenid mit Kupferzusätzen

Auch bei den Messungen an ^{75}As bei 37.9 MHz weichen die Relaxationsraten der dotierten Substanz von der reinen Probe ab (Abb. 7.3.3.). Sie durchlaufen jedoch nur für den Kupfer-Zusatz von 25 ppm ein Maximum bei etwa 450°C mit einer Höhe von ungefähr 320 s^{-1} , während die wegen stärkerer Sinterprozesse nur bis 470°C gemessenen Relaxationsraten an der Probe mit 11 ppm Cu in ein Plateau um 170 s^{-1} münden. Die Beiträge der Kupfer-Diffusion zur Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ (Abb. 7.3.4.) passieren dagegen in beiden Proben Maxima. Für die höher dotierte Probe liegt es bei etwa 450°C und hat eine maximale Höhe von 220 s^{-1} , für 11 ppm Kupfer-Zusatz kann die Temperatur mit $(430\pm 25)^\circ\text{C}$ und der Maximalwert von $\Delta(1/T_1)$ mit $(95\pm 5)\text{ s}^{-1}$ nur relativ ungenau ermittelt werden.

Der maximale Diffusionsbeitrag ist in beiden Meßreihen proportional zur Dotierung. Zur Kontrolle der Absolutkonzentrationen an Kupfer im Indiumarsenid wurde im Verlauf dieser Arbeit mit Hilfe der AAS der zweite von vier Verdünnungsschritten auf dem Wege zur Präparation der Probe mit 25 ppm Cu analysiert (Kap. 5.4.). Die erwartete Kupfer-Konzentration aus der Einwaage von 555 ppm wurde durch ein Analyseergebnis von (545 ± 10) ppm Cu gut bestätigt. Das ist neben der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit bei den Kernresonanzmessungen ^{81}Tl ein weiterer Hinweis darauf, daß die gewählte Methode zur Präparation der dotierten Proben (Kap. 5.3.) verlässliche Ergebnisse liefert. Es kann daher vermutet werden, daß auch bei den weiteren Verdünnungsschritten nicht allzu große Fehler auftraten und die angegebenen Konzentrationen denen in den Proben entsprechen.

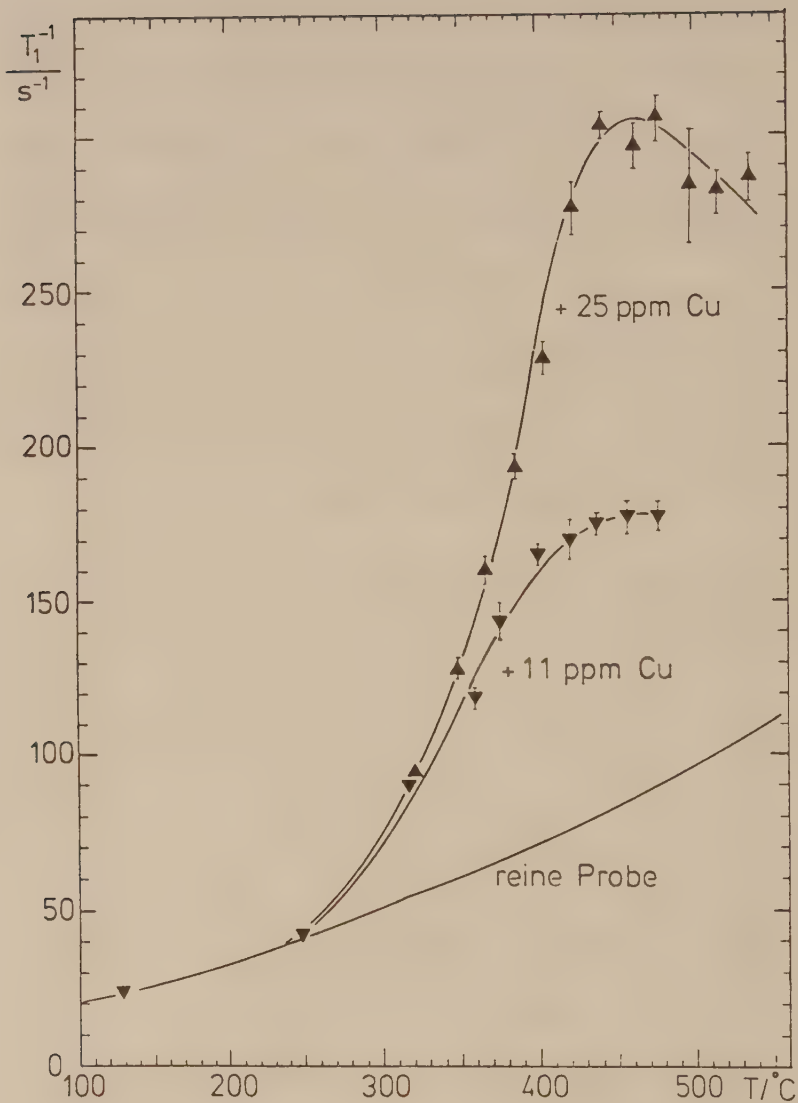


Abb.7.3.3.: Gemessene Relaxationsraten des ^{75}As in InAs mit unterschiedlichen Kupferzusätzen im Vergleich zur reinen Probe.

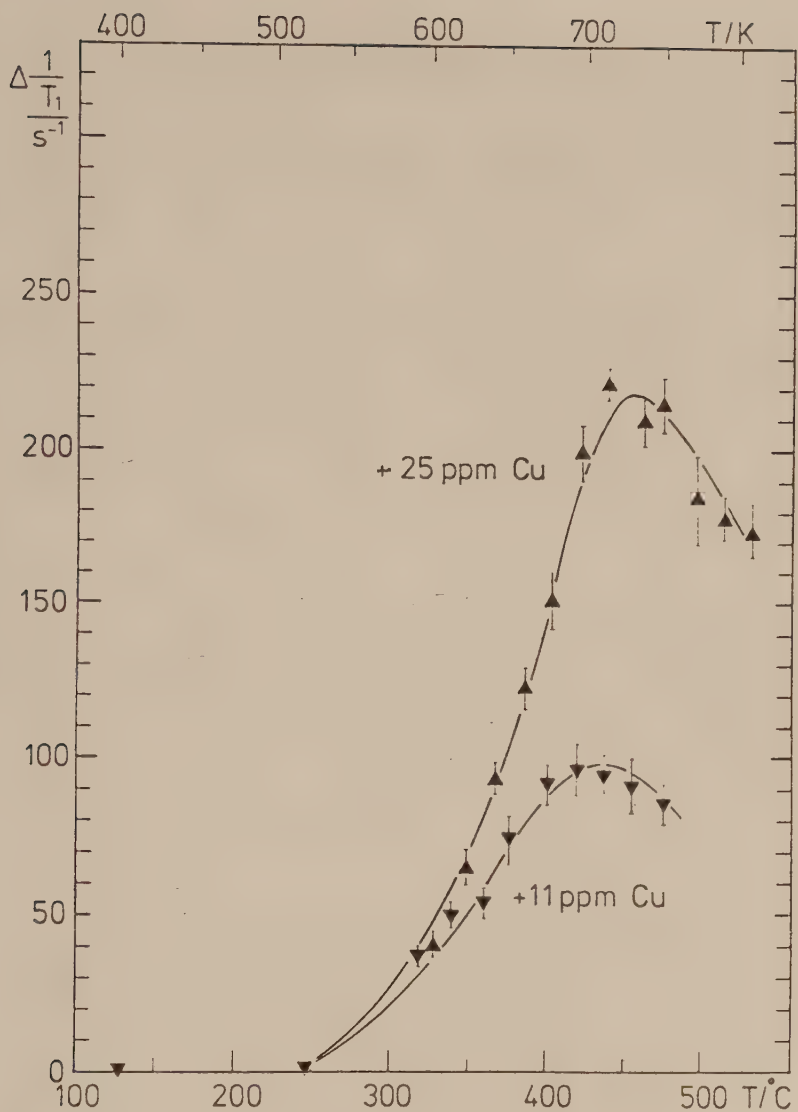


Abb.7.3.4.: Diffusionsbeitrag des Kupfers zur Relaxation von ^{75}As in InAs mit Cu-Zusätzen.

7.3.1.2. Auswertung und Diskussion

Das Auftreten eines Zeitgesetzes 1. Ordnung für die Relaxation bei den Messungen im Magnetfeld von 5.2 Tesla läßt auf die Existenz einer Spintemperatur (Kap. 3.3.2.) schließen. Die aus der Breite des freien Induktionsabfalls und aus den Messungen der Linienbreite (s.a. Kap. 6.1.) abgeleitete Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist bis 700°C konstant und mit $4 \cdot 10^{-5}$ s für ^{75}As und 10^{-4} s für ^{115}In stets klein gegen T_1 ($> 1\text{ms}$). Die Abweichungen von dem einfachen Zeitgesetz 1. Ordnung für die Relaxation bei den Messungen am ^{115}In bei tieferen Frequenzen werden erst am Ende des Kapitels 7.3.1.3. diskutiert.

Fuller und Wolfstirn /67F1/ haben 1967 elektrische und radiochemische Messungen an InAs mit Kupfer-Zusätzen durchgeführt. Sie kommen zu dem Schluß, daß die Kupfer-Diffusion im Indiumarsenid im Gegensatz zu allen anderen damals bekannten Mechanismen an unterschiedlich dotierten III-V-Halbleitern im Zwischengitter erfolgt. Bei 300°C beträgt die Löslichkeit im Zwischengitter nach Fuller und Wolfstirn $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ oder 17 ppm und steigt bis 500°C auf das zehnfache an. Aus den Kernresonanzmessungen erhält man eine Löslichkeitsgrenze bei 300°C - der Temperatur, bei der die Diffusionsbeiträge zu den Relaxationsraten beider untersuchten Konzentrationen im Rahmen der Meßgenauigkeit unterschieden werden können - von mindestens 25 ppm. Eine in der Diplomarbeit gemessene Probe mit einem Gehalt von 88 ppm Kupfer zeigte hingegen nur eine schwach ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Relaxation gegenüber der Probe mit 25 ppm Cu. Das deutet

auf ein Überschreiten der Löslichkeitsgrenze hin. Im Hinblick auf die relativen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Löslichkeiten stehen die Ergebnisse aus den NMR-Messungen im Einklang mit den Tracer-Daten von Fuller und Wolfstirn.

In InAs-Proben mit hohen Einwaagekonzentrationen an Kupfer werden die nicht im Zwischengitter gelösten Fremtteilchen wahrscheinlich in metallischer Phase im Halbleiter ausgeschieden. Zu diesem Schluß kommt man aus Intensitätsvergleichen der Breitliniensignale von Proben mit Kupferzusätzen zwischen 1% und 25 ppm. Im Vergleich zu der reinen Substanz wird bei all diesen Messungen kein Intensitätsverlust des Signals beobachtet. Zumindest bei den sehr hohen Cu-Konzentrationen von 1 % und 555 ppm sollte ein Einbau des überschüssigen Kupfers auf regulären Gitterplätzen eine Abnahme der Signalintensität als Folge statischer Quadrupoleffekte (Ende des Kapitels 3.2.2.) bewirken, wie sie im InAs mit Cadmium-Zusätzen von 200 ppm sehr deutlich zu sehen ist (Kap. 7.3.4.).

Aus dem Beitrag der Kupfer-Diffusion zur Relaxation können die mittleren Sprungfrequenzen des Kupfers im Indiumarsenid bestimmt werden. Dazu werden die temperaturabhängigen Relaxationsraten aus den Abbildungen 7.3.2. und 7.3.4. normiert und nach dem im Abschnitt 4.2.2. geschilderten Verfahren mit einer Spektraldichte angepaßt. Hier wurde dazu eine Spektraldichte nach Torrey (Kap. 3.3.5.) für einen Platzwechsel zwischen benachbarten gleichwertigen Zwischengitterplätzen im InAs-Gitter verwendet. Dieser Mechanismus wird durch die Arbeiten von

Fuller und Wolfstirn nahegelegt (s.o.). Möglich sind dabei solche Zwischengitterplätze, in denen sich das Kupfer in tetraedrischer oder in oktaedrischer Umgebung des Indiums in einem Abstand von 262 bzw. 303 pm befindet (Abb. 7.3.5.). Die Sprungweite beträgt in beiden Fällen 428 pm. Die Spektraldichten nach Torrey für diese beiden Fälle unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit

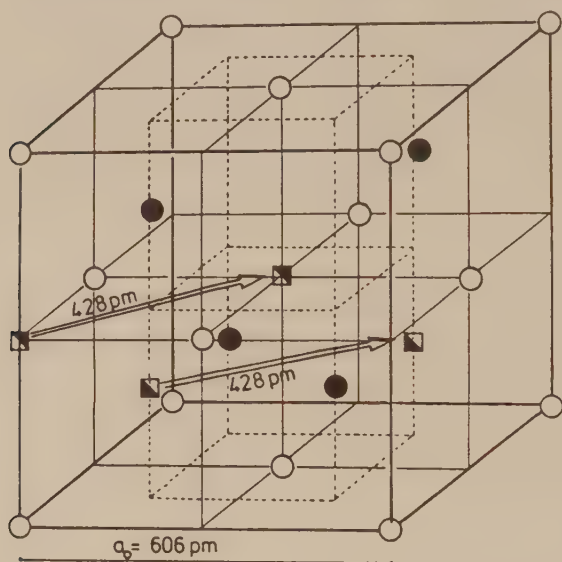


Abb.7.3.5.: Gitterstruktur des InAs im Zinkblende-Gitter mit den möglichen Positionen des Kupfers im Zwischengitter. ○ In, ● As, ◼ Cu in tetraedrischer und ◼ oktaedrischer Umgebung des Indiums.

nicht und liefern daher auch keine unterschiedlichen Ergebnisse für die Sprungfrequenzen. Das NMR-Experiment gibt daher keinen Aufschluß über die wirkliche Position des Kupfers im Zwischengitter.

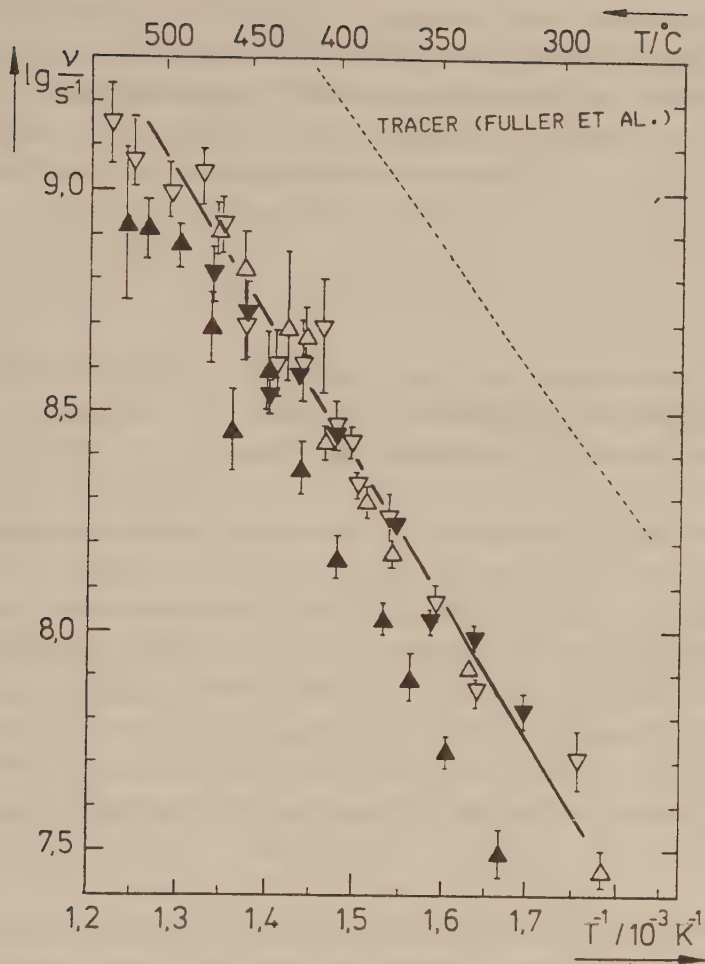


Abb.7.3.6.: Sprungfrequenzen des Kupfers in Indiumarsenid:

$\triangle$ $^{115}\text{-In}$ in $\text{InAs} + 25 \text{ ppm Cu}$ $\blacktriangle$ $^{75}\text{-As}$ in $\text{InAs} + 25 \text{ ppm Cu}$

∇ $^{115}\text{-In}$ in $\text{InAs} + 11 \text{ ppm Cu}$ $\blacktriangledown$ $^{75}\text{-As}$ in $\text{InAs} + 11 \text{ ppm Cu}$

Gestrichelt eingezeichnet sind die Sprungfrequenzen aus Tracer-Messungen von Fuller und Wolfstirn /67F1/ für eine Sprungweite von 428 pm

Die auf diese Weise erhaltenen Sprungfrequenzen des Kupfers zeigt die Abbildung 7.3.6. in Arrheniusdarstellung. Die Werte aus den Messungen beider Dotierungen an ^{113}In und der Meßreihe an ^{75}As mit 11 ppm Kupfer-Zusatz lassen sich durch die eingezeichnete Gerade interpolieren und ergeben die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen:

$$\nu_{cu} = 1.8 \cdot 10^{13} \cdot \exp \left(-(0.64 \pm 0.08) \text{ eV} / kT \right) \text{ s}^{-1}$$

Für die Messungen an ^{75}As in der Probe mit 25 ppm Kupfer erhält man die gleiche Aktivierungsenergie, jedoch einen um den Faktor 1.5 geringeren Absolutwert.

Unter der Voraussetzung, daß es sich bei der beobachteten Diffusion tatsächlich um einen mit den Gitterbausteinen unkorrelierten Platzwechselvorgang im Zwischengitter handelt, kann aus den Sprungfrequenzen der Diffusionskoeffizient nach der Beziehung $D = (1/6) \cdot \nu \cdot l^2$ berechnet werden. Wenn man dazu eine mittlere Sprungweite $l = 428 \text{ pm}$ wählt, die schon für die Torrey-Spektraldichte verwendet wurde, so erhält man bei 430°C einen Wert für den Diffusionskoeffizienten von $D = 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten von Indium und Arsen im Indiumarsenid /69K1/ (siehe auch Tab. 2.2) sind bei dieser Temperatur um viele Größenordnungen kleiner. Daher kann die beobachtete schnelle Diffusion nicht mit Platzwechselvorgängen unter der Beteiligung von Leerstellen gekoppelt sein /84B1/. Auch die geringe Aktivierungsenergie von 0.64 eV für die Kupfer-Sprünge weist auf einen Zwischengitter-Mechanismus hin.

Die aus den Kernresonanzmessungen ermittelten Diffusionskoeffizienten können mit den Daten aus Tracer-Experimenten verglichen werden. Fuller und Wolfstirn /67F1/ fanden für die Diffusion des Kupferisotops ^{64}Cu im Temperaturbereich zwischen 250 und 500°C in InAs:

$$D_{\text{Cu,Tracer}} = 3.6 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-0.52 \text{ eV} / kT) \quad \text{m}^2\text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{Cu,T}}(430^\circ\text{C}) = 7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

Diese Wert ist etwa viermal so groß wie der aus den NMR-Messungen. Nach der Umrechnung in Sprungfrequenzen unter Verwendung der mittleren Sprungweite von 428 pm, dem Abstand benachbarter Zwischengitterplätze, erhält man die in die Abb. 7.3.6. gestrichelt eingezeichnete Gerade.

Es existiert noch eine weitere Tracer-Diffusionsarbeit von Boltaks et al. /68B1/, jedoch im Temperaturbereich zwischen 525 und 890°C. Die Extrapolation auf 430°C mit Hilfe der von Boltaks angegebenen Aktivierungsenergie von 0.54 eV liefert $D = 30 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und liegt damit noch einmal um den Faktor vier höher als die Diffusionskoeffizienten nach Fuller und Wolfstirn.

Übereinstimmung zwischen den Tracer-Ergebnissen und den NMR-Daten könnte durch eine Verdoppelung bzw. Vervierfachung der Sprungweite l bei der Umrechnung von ν in D erzielt werden. In Anbetracht des Unterschiedes in den Tracer-Ergebnissen kann darin aber nur ein Hinweis darauf gesehen werden, daß die mittlere Sprungweite des Kupfers in InAs größer als die Entfernung zwischen zwei Zwischengitterplätzen sein könnte.

7.3.1.3. Intensität der Relaxation bei statischen Quadrupol-Wechselwirkungen

Die Intensität der dynamischen Quadrupol-Wechselwirkungen ist mit dem Mittelwert eines elektrischen Feldgradienten verbunden, der durch einen fluktuierenden Gitterfehler hervorgerufen wird (Kap. 3.3.4.). Aus T_1 -Messungen am Ratenmaximum kann dieser mittlere Feldgradient nicht bestimmt werden. Wohl ist es aber möglich, aus der Beschreibung der Relaxation durch Quadrupolwechselwirkungen nach dem Punktladungsmodell von Cohen und Reif /57C1/

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = \frac{2\pi}{25} \frac{2I+3}{I^2(2I+4)} \left(\frac{eQ}{h}\right)^2 \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{(1-\gamma_\infty)^2 p^2 z_{EF}^2 e^2}{d^3} \frac{z'x_i}{a_0^3} \frac{1}{\omega_L} J(\omega, \tau) \quad (3.68)$$

das Produkt der nicht bekannten Größen z_{EF} (effektiv wirksame Ladung des Defektes) und des Verstärkungsfaktors $(1-\gamma_\infty)$ zu ermitteln, wenn man den kleinsten Center-Center-Abstand d zwischen dem Punktdefekt und dem Meßkern kennt. Diese Größen sind notwendig zur Beschreibung des gleichzeitig auf den Meßkern wirkenden statischen Quadrupoleffektes (Kap. 3.3.5.). Dabei wird von einem elektrischen Feldgradienten axialer Symmetrie ausgegangen, wie er für die niedrigen Kupfer-Konzentrationen zu erwarten ist. Die Größe des statischen Effektes kann als Quadrupol-Kopplungskonstante ausgedrückt werden (Kap. 3.2.2.):

$$V_{zz} = \frac{z_{EF} e p (1-\gamma_\infty)}{4\pi\epsilon_0 d^3}$$

Je nachdem, ob man annimmt, daß sich das Kupfer im InAs-Zwischengitter in tetraedrischer (T) oder oktaedrischer (O) Umgebung des Arsens befindet ($d=262$ pm oder 303 pm, Abb. 7.3.5.), erhält man für Quadrupol-Kopplungskonstanten

$As_0Cu:$ 14.6 MHz	$As_TCu:$ - 18.4 MHz
$In_TCu:$ 120 MHz	$In_0Cu:$ 100 MHz.

Aus diesen Daten kann die reine Quadrupolaufspaltung gemäß Gleichung (3.31) berechnet werden. Da die genaue Position des Kupfers in bezug auf das Indium, bzw. Arsen bisher nicht ermittelt werden konnte, wird für beide

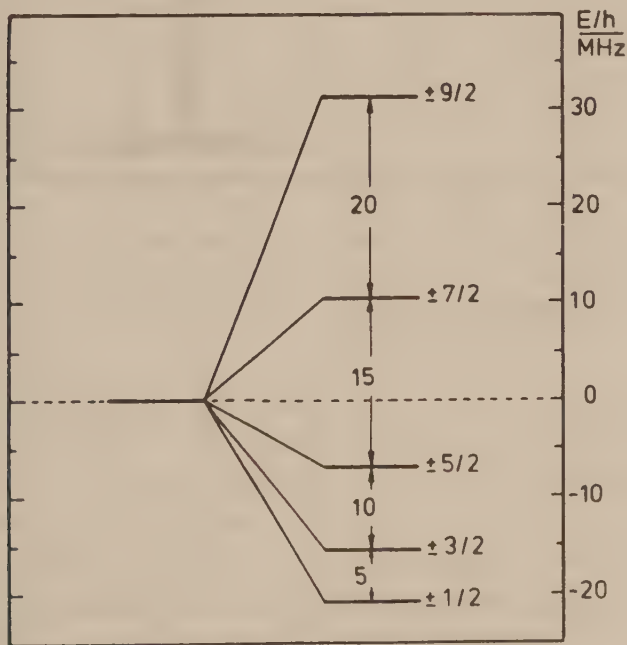


Abb.7.3.7.: Reine Quadrupolaufspaltung für ^{115}In in $\text{InAs} + \text{Cu}$

Meßkerne der Fall maximaler Wirksamkeit - also tetraedrische Umgebung - angenommen, obwohl dieses Nebeneinander real natürlich nicht möglich ist. Für ^{73}As mit seinem Kernspin $I=3/2$ ergibt sich eine reine Quadrupolfrequenz von 9.2 MHz (vgl. Abb. 3.2.), für ^{115}In ($I=9/2$) findet man die Frequenzen 5, 10, 15 und 20 MHz (siehe Fig. 7.3.7.). Der Einfluß statischer Quadrupoleffekte auf die Relaxation - siehe Kapitel 3.3.5. - darf also unter diesen Umständen nicht vernachlässigt werden. Daher wurden

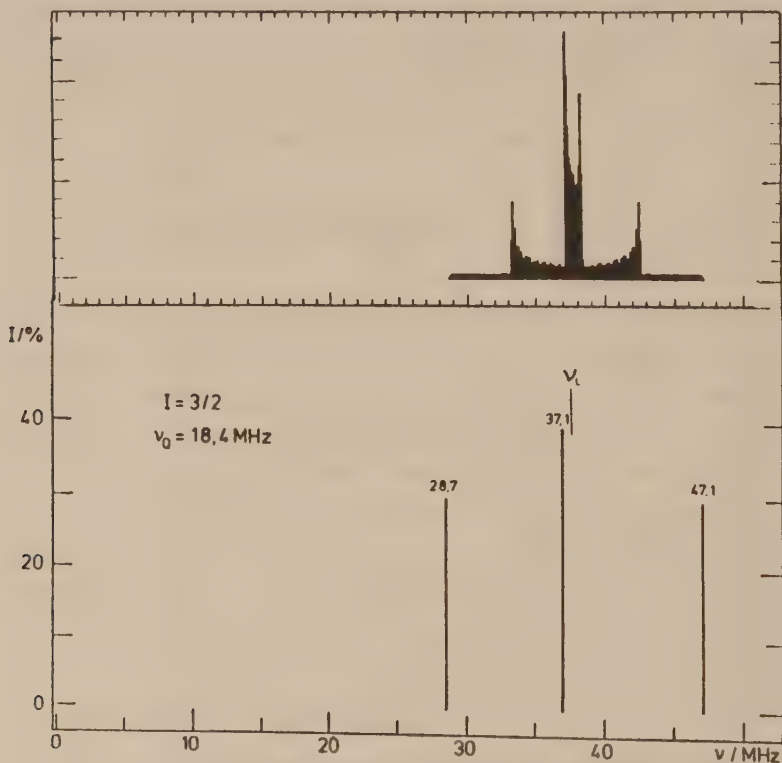


Abb.7.3.8.: Statische Quadrupolstörungen der Zeeman-Aufspaltung des ^{73}As ($\omega_L = 37.9 \text{ MHz}$) durch Cu^+ im Abstand von 262 pm: Pulverspektrum und Linienspektrum für die "Maximalabschätzung".

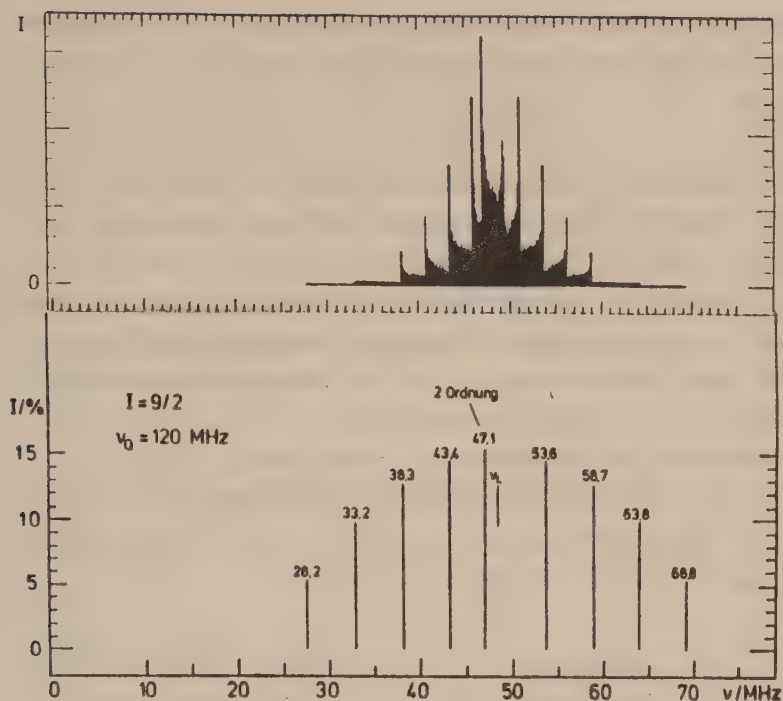


Abb. 7.3.9.: Statische Quadrupolstörungen der Zeeman-Aufspaltung des ^{115}In ($\nu_L = 48.5 \text{ MHz}$) durch Cu^+ im Abstand von 262 pm : Pulver- und Linienspektrum für die "Maximalabschätzung".

die Ergebnisse der Messungen im starken Magnetfeld von $5,2 \text{ Tesla}$ bei 37.9 MHz für ^{75}As und 48.5 MHz für ^{115}In einer Störungsrechnung erster und zweiter Ordnung unterzogen. Dies geschah nach dem im Abschnitt 3.3.5.2. geschilderten Verfahren zur Abschätzung des statischen Quadrupoleffektes für den maximalen Wert des Faktors, der die Winkelabhängigkeit zwischen der Feldgradienten-Achse und der des Magnetfeldes beschreibt (im folgenden als "Maximalabschätzung" bezeichnet). Die Rechnungen liefern - neben geringfügig kleineren Werten für die elektrischen Feldgradienten als oben aufgeführt - zusätzlich die

gestörten Zeeman-Frequenzen. Sie sind für beide Kerne im unteren Teil der Abbildungen 7.3.8. und 7.3.9. dargestellt.

Auf die gleiche Weise wurden auch die in Abschnitt 3.2.2. erklärten Pulverspektren beider Kernsorten gewonnen, zu sehen im oberen Teil der Abbildungen 7.3.8. und 7.3.9.. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß es sich hierbei um digitalisierte Spektren handelt: Die Skalierung der Frequenzintensitäten ist daher abhängig von der Breite der zur Darstellung gewählten Frequenzintervalle. Im Vergleich zur "Maximalabschätzung" wird deutlich, daß sich das Gros der verschobenen Frequenzen mit relativ hohen Intensitäten wesentlich näher in der Umgebung der Anregungs- (Larmor-)Frequenz befindet.

Die hier gezeigten Pulverspektren entsprechen in ihrer Form denen von Feld und Lamb /45F1/, bei denen ebenfalls die Dipol-Verbreiterung nicht berücksichtigt wurde (siehe auch Abb. 3.4.). Für den im Verhältnis zur statischen Linienbreite von etwa 2 kHz sehr großen statischen Quadrupoleffekt ist dies zulässig.

Sowohl für die polykristallinen Proben (Pulver) als auch für Einkristalle in der Ausrichtung im Magnetfeld, die einen maximalen Quadrupoleffekt ermöglicht, wurde das Relaxationsverhalten über die gestörten Zeeman-Frequenzen in Abhängigkeit von der Verweilzeit τ mit dem zweiten Teil des Programms aus Kapitel 3.3.5.2. simuliert. Um das Ergebnis dieser Berechnungen mit der reinen Spektraldichte nach BPP vergleichen zu können, wurden beide Kur-

ven durch ihren Maximalwert geteilt. Die auf diese Weise normierten Funktionen sind in den Abbildungen 7.3.10. und 7.3.11. gegen den $\log(\tau)$ aufgetragen. Es ist dort eine Abweichung im Relaxationsverhalten für den angenommenen Fall maximaler Effekte (unterer Teil von 7.3.8. und 9.) von der reinen Spektraldichte zu erkennen, während der sehr geringe Unterschied zwischen Pulverspektrum (oberer Teil der Abbildungen 7.3.8. und 9.) und störungsfreiem System im Rahmen des verwendeten Maßstabes nicht mehr aufgelöst werden kann.

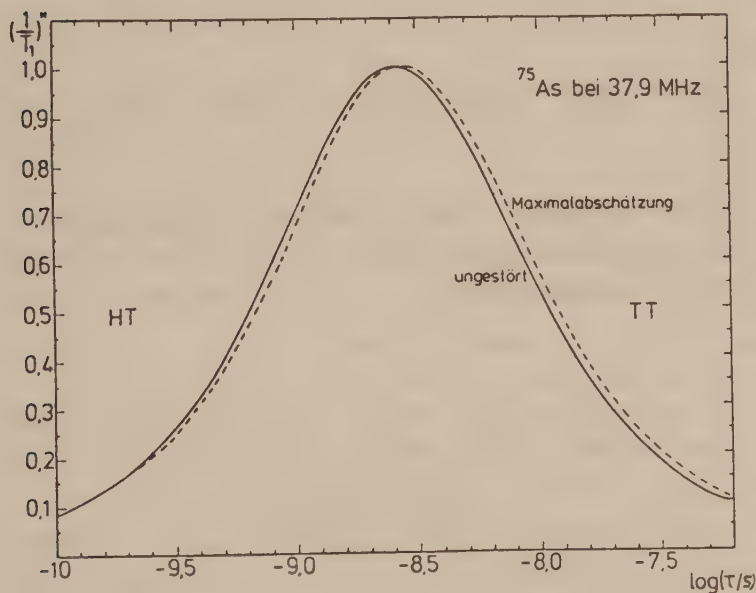


Abb.7.3.10.: Normiertes Relaxationsverhalten des ^{75}As für eine reine Zeeman-Aufspaltung von 37.9 MHz und unter maximal wirksamer statischer Quadrupolstörung durch Cu^+ in 262 pm Abstand.

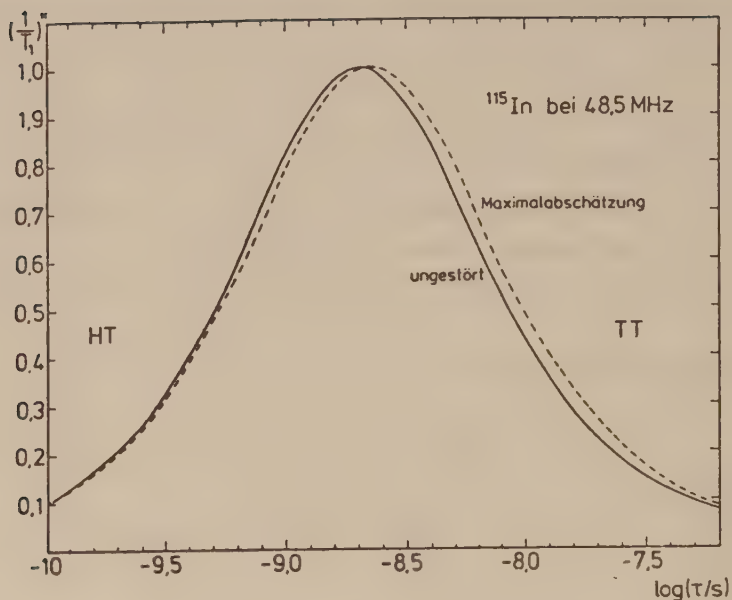


Abb.7.3.11.: Normiertes Relaxationsverhalten von ^{115}In für eine reine Zeeman-Aufspaltung von 48.5 MHz und unter maximal wirksamer statischer **Quadrupolstörung** durch Cu^+ in 262 pm Abstand.

Im Verlauf der Simulation mußten jedoch einige Näherungen in Kauf genommen werden (Abschnitt 3.3.5.2.); insofern ist der tatsächliche Einfluß auf die Relaxation möglicherweise geringfügig größer. Da aber die reale Frequenzverteilung während der Messung an den polykristallinen Substanzen derjenigen des Pulverspektrums entspricht, sollten die Abweichungen auch im ungünstigsten Falle immer geringer sein als sie für die "Maximalabschätzung" berechnet wurden.

Mittels der in den Abbildungen 7.3.10. und 7.3.11. wiedergegebenen Beschreibung des Relaxationsverhaltens wurden aus allen Messungen bei einem Magnetfeld von 5,2 T (Fig. 7.3.3. und 7.3.4.) die Sprungfrequenzen neu bestimmt. Das Ergebnis findet sich in Abb. 7.3.12. exemplarisch für den Bereich zwischen 390 und 460°C in Arrhenius-Auftragung. Die durchgezogene Linie ist dabei identisch mit der Ausgleichsgeraden aus Fig. 7.3.6. zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Kupfer-Sprungfrequenzen in Systemen, in denen statische Quadrupoleffekte vernachlässigt wurden. Dagegen berücksichtigen die gestrichelte

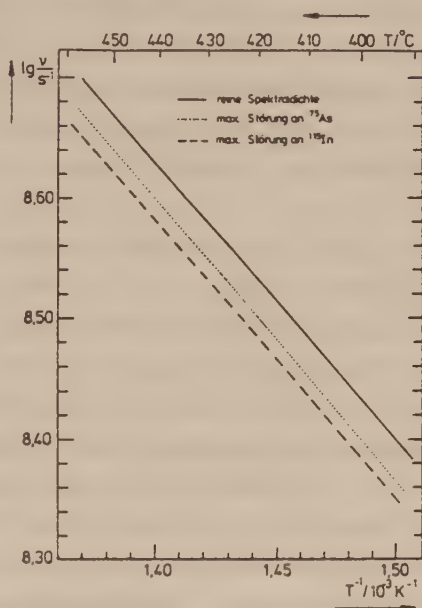


Abb. 7.3.12.: Bestimmung der Sprungfrequenzen des Kupfers in Indiumarsenid mittels unterschiedlicher Spektraldichten

die gestrichelte (für ^{115}In) und die gepunktete (für ^{75}As) Linie derartige Einflüsse in ihrer maximalen Winkelabhängigkeit. Die aus den Steigungen der Geraden bestimmbaren Aktivierungsenergien für den Platzwechsel des Kupfers unterscheiden sich nach allen Auswertungen nicht signifikant, jedoch kommt es zu einer Verschiebungen der Absolutwerte bis 9% für die Arsen-Messungen und bis zu 11% für ^{115}In hin zu

niedrigeren Sprungfrequenzen. Der wirkliche Effekt ist - wie schon oben erwähnt - noch etwas kleiner. Er liegt damit im Rahmen der Meßgenauigkeit der temperaturabhängigen T_1 -Messungen. In den Fällen also, bei denen eine Beschreibung des statischen Quadrupoleffekts noch mit Hilfe einer Störungsrechnung 2. Ordnung zulässig ist, gibt die verwendete Spektraldichte für die Larmorfrequenz mit ausreichender Genauigkeit Auskunft über die dynamischen Prozesse im Gitter.

Dies gilt jedoch nicht für die Messungen an ^{115}In bei einem Magnetfeld B_0 von 1.1 bzw. 0.5 Tesla (und den korrespondierenden Zeeman-Frequenzen von 10.5 und 4.85 MHz), bei denen die reine Quadrupolaufspaltung sogar größer als die Zeeman-Aufspaltung ist. Dann muß damit gerechnet werden, daß durch ein Fremtteilchen in nächster Nachbarschaft zum Meßkern eine sehr große Frequenzverschiebung im Verhältnis zu Larmorfrequenz entsteht. Der statische Quadrupoleffekt ist - mit Ausnahme der Verschiebung des Zentralübergangs - unabhängig von dem äußeren Magnetfeld und daher konstant gegenüber Veränderungen der Larmorfrequenz. In diesen Fällen läßt sich die Frequenzverschiebung nicht mehr als Störung der Zeeman-Aufspaltung behandeln. Das verdeutlicht noch ein Blick auf die Abbildungen 7.3.8. und 7.3.9.: Man erkennt, daß solche Darstellungen für Anregungsfrequenzen von 4.85 oder 10.5 MHz (diese Frequenzen im Schwerpunkt der Spektren) keinen Sinn mehr ergeben. Unter derartigen Bedingungen kann die Relaxation durch Platzwechselvorgänge in der nächsten Nachbarschaft eines Meßkerns nur über Frequenzen erfolgen, die sehr verschieden von der Larmorferquenz sind und

daher unter Umständen die Resonanzbedingungen für die Kernspin-Gitter-Relaxation nur schlecht erfüllen. Als Folge davon sinkt der Relaxationsbeitrag durch fluktuierende Gitterfehler in unmittelbarer Nachbarschaft zu dem quadrupolempfindlichen Kern im Verhältnis zu den Einflüssen weiter entfernter Fremdteilchen. Wie schon in Kapitel 3.3.5.2. - in der Begründung zur Anwendung der Beziehungen (3.79) und (3.80) - erörtert wurde, beträgt der Relaxationsanteil aller Sprungprozesse im Gitter ohne Beteiligung der nächst benachbarten Zwischengitterplätze im InAs-Gitter nur 1/7 der gesamten Relaxationsrate, die in einem statisch nahezu ungestörten System gemessen würde. Das kann der Grund dafür sein, daß die durch Cu-Diffusion hervorgerufene maximale Relaxationsrate nicht proportional zum Kehrwert der Meßfrequenz steigt und wegen der sehr unterschiedlichen Relaxationsfrequenzen Abweichungen von einem Zeitgesetz erster Ordnung auftreten.

7.3.1.4. Bestimmung der Sternheimer-Faktoren für Arsen und Indium

Die Wirksamkeit der Quadrupolrelaxation wird im Bilde des Punktladungsmodells im allgemeinen durch die effektive Ladung (z_{eff}) des fluktuierenden Punktdefektes ausgedrückt. Diese kann häufig aus der Cohen- und Reif'schen Beziehung für die Relaxation nach (3.68) bestimmt werden:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = \frac{2\pi}{25} \frac{2I+3}{I^2(2I+1)} \left(\frac{eQ}{h}\right)^2 \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{(1-\gamma_\infty)^2 p^2 z_{eff}^2 e^2}{d^3} \frac{z'x_0}{a_0^3} \frac{1}{\omega_L} \quad (3.68)$$

Fast alle Größen in dieser Gleichung sind entweder aus Tabellendaten (wie Q, I oder ϵ (in p enthalten (3.42)),

aus dem Verlauf der Präparation (x_i) oder den Messungen ($1/T_i$ und ω_L)- bekannt. In vielen Fällen liegen zudem verlässliche Daten über den Verstärkungsfaktor ($1-\gamma_*$) und über den Einbau des betrachteten Fremdteilchens im Gitter in einem Abstand "d" vor, so daß z_{eff} als einzig unbekannte Größe in (3.68) übrig bleibt und ausgerechnet werden kann. Dies ist bei den Messungen an ^{75}As und ^{115}In in Indiumarsenid mit Kupfer-Zusätzen nicht möglich, weil zum einen der tatsächliche Platz des Kupfers im Zwischengitter bisher ungewiß ist und zum anderen keine einheitlichen Werte für die Sternheimer-Faktoren vorliegen. Dafür ist jedoch die Ladung des Kupfers aus elektrischen Messungen von Fuller und Wolfstirn /67F1/ bekannt. Diese Arbeitsgruppe hatte gezeigt, daß sich Kupfer in InAs wie ein Donor verhält und ein Elektron an das Leitungsband abgibt.



Es liegt also nahe, es als eine einfach positive Punktladung im Zwischengitterraum ($z_{eff} = 1$) zu betrachten. Dann können mit Hilfe der Messungen Werte für die Verstärkungsfaktoren ($1-\gamma_*$), bzw. die Sternheimer-Faktoren γ_* von Indium und Arsen bestimmt werden. Je nach Lage des Cu^+ auf einem Zwischengitterplatz in tetraedrischer oder oktaedrischer Umgebung von Indium erhält man die Sternheimer-Faktoren $\gamma_*(\text{In}) = -170$ bzw. -210 und $\gamma_*(\text{As}) = -86$ bzw. -69 .

Diese Werte wurden mit theoretisch berechneten Sternheimer-Faktoren einiger Ionen durch Schmidt et al. /80S1/ verglichen. Für K^+ im Kristall fanden diese $\gamma_s = -21.7$, für Br^- (-85.5). Die Werte aus den T_1 -Messungen für das in derselben Periode stehende Arsen sind danach von plausibler Größe. Das gilt auch für das Indium im Vergleich zu Rb^+ (-52.7) und J^- (-162). An elastisch verformtem InAs gelang Sundfors et al. /75S1/ mit einem kernakustischen Resonanzverfahren die Bestimmung des Sternheimer-Faktors von ^{75}As in InAs zu (-80.8), der sehr gut zu den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten (-86 bzw. -69) paßt. Für das Indium werden Werte in InP (-94.2) und InSb (-107) angegeben, die allerdings nur etwa halb so groß wie die Daten aus den NMR-Experimenten dieser Arbeit sind.

Schlechtere Übereinstimmung erzielt man mit den Ergebnissen von Andrianov et al. /78A1/, die den Sternheimer-Faktor aufgrund von Intensitätsverlusten des NMR-Signals als Folge von statischen Quadrupoleffekten 1. Ordnung in einer Pulverprobe mit verformten Kristalliten bestimmten. Mit diesem sehr unsicheren Verfahren erhielten sie für ^{115}In in InAs einen Wert von (-473).

7.3.2. Indiumarsenid und Silber

Die Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeiten an Indiumarsenid mit Silberzusätzen verfolgen zwei Ziele:

- Mit Tracer-Diffusions-Untersuchungen hatten Boltaks und Rembeza /67B1/ die schnelle Diffusion des Silbers in InAs nachgewiesen. Es soll nun hier untersucht werden, ob Platzwechselvorgänge des Silbers einen Einfluß auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit haben, und ob der diffusionsbestimmte Anteil der Relaxationsrate ein Maximum durchläuft.
- Die Wirksamkeit des Silbers auf die Relaxationsrate im Vergleich zu den Messungen mit Kupfer-Zusatz ist von besonderem Interesse, weil Rückschlüsse auf den Silbereinbau möglich sind.

7.3.2.1. Messungen und Ergebnisse

Die T_1 -Messungen in Silber-dotiertem Indiumarsenid wurden im Unterschied zu dem System InAs+Cu hauptsächlich an ^{113}In in einem Magnetfeld von 0.53 Tesla - das entspricht einer Meßfrequenz von 4.93 MHz - zwischen Raumtemperatur und 760°C durchgeführt. Versuche, die Spin-Gitter-Relaxationszeit im größeren Magnetfeld von 1.1 Tesla (entsprechend 10.5 MHz) zu bestimmen, scheiterten oberhalb von 650°C an der nur geringen Eindringtiefe der Hochfrequenz, hervorgerufen durch Skin- und Sintereffekte (vgl. Kap. 4.3.). Das galt auch für die Messungen im starken Magnet-

feld von 5.2 Tesla mit Resonanzfrequenzen von 48.5 MHz für ^{115}In und 37.9 MHz für ^{75}As . Hingegen waren 5-MHz-Messungen an ^{75}As wegen des wesentlich schlechteren Signal-Rauschverhältnisses nicht möglich.

Alle Messungen zeigten ein Relaxationsverhalten, das durch ein Zeitgesetz erster Ordnung zu beschreiben war. Zunächst wurde eine Probe mit einer Silber-Einwaagekonzentration von 1240 ppm bei 10.5 MHz aus den schon erwähnten Gründen nur bis 650°C (Abb. 7.3.13.) untersucht.

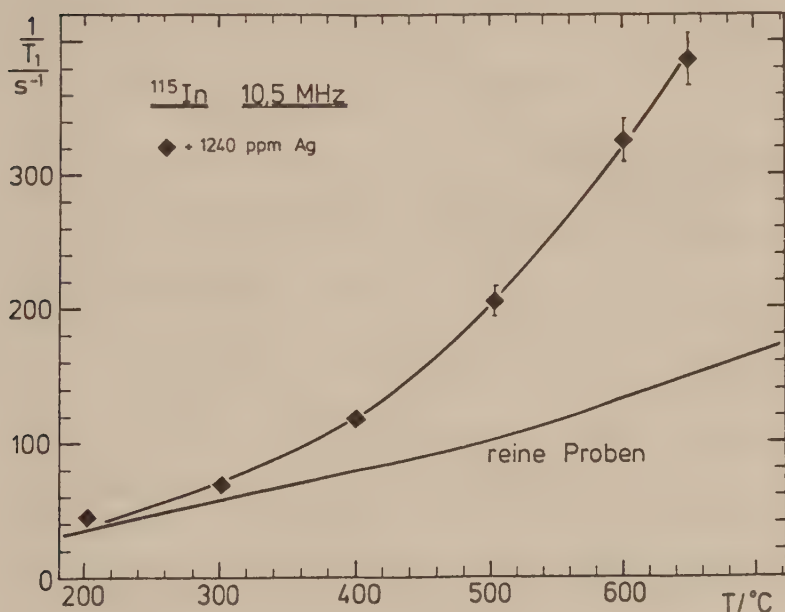


Abb. 7.3.13.: Gemessene Relaxationsraten von ^{115}In bei 10.5 MHz an InAs + 1240 ppm Ag (Einwaage)

Die temperaturabhängige Relaxationsrate dieser Probe weicht deutlich von den Werten der reinen Substanz ab und erreicht bei 650°C einen Wert von 390s^{-1} , der etwa 240s^{-1} oberhalb der Rate des reinen Indiumarsenids liegt. Ein

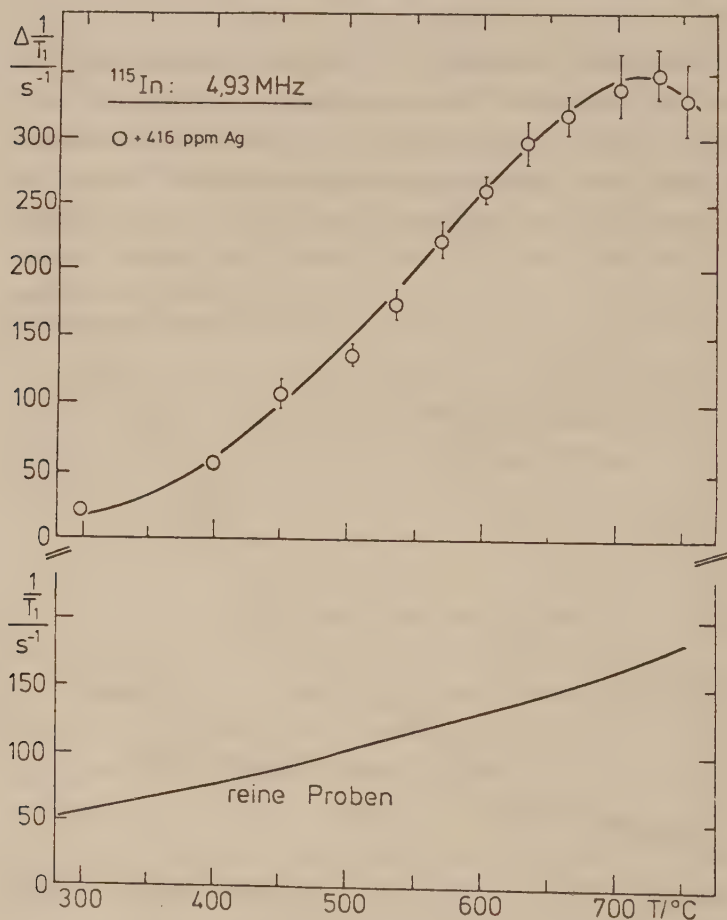


Abb. 7.3.14: Diffusionsanteil der Relaxationsrate von ^{115}In in $\text{InAs} + 416 \text{ ppm Ag}$ im Vergleich zu den Daten der reinen Probe

eventuelles Relaxationsmaximum ist bei höheren Temperaturen zu erwarten. Zum Nachweis dieses Maximums wurde die Probe auf eine Konzentration von 416 ppm Ag (Einwaage) verdünnt und die Relaxation des ^{113}In bei 4.93 MHz gemessen. Der Silberzusatz bewirkt auch bei dieser Frequenz ein Abweichen von der Relaxationsrate der Reinsubstanz oberhalb von 300°C. Sie mündet bei etwa 710-730°C in ein Plateau um 520 s^{-1} (Abb. 7.3.15).

Nach Abzug der Relaxationsraten für die reinen Proben erhält man den in Fig. 7.3.14. aufgezeichneten Beitrag der Silber-Diffusion zur Relaxationsrate $\Delta 1/T_1$ mit einem Maximum von ungefähr $(360 \pm 20)\text{ s}^{-1}$ bei etwa $(715 \pm 15)^\circ\text{C}$. Im unteren Teil von Fig. 7.3.14. ist zum Vergleich die Relaxation der reinen Probe eingezeichnet.

Zur Überprüfung der Konzentrationsabhängigkeit wurden weitere Dotierungen mit Silberzusätzen von 283 ppm und 186 ppm angefertigt und gemessen. Auch hier erreichen die temperaturabhängigen Relaxationsraten Plateaus um 700°C. Sie sind zusammen mit der Dotierung von 416 ppm Ag in Abb. 7.3.15. dargestellt. Aufgrund ungünstiger Korngrößen bei der Probe mit der geringsten Silber-Konzentration traten starke Skineffekte auf, die sichere Messungen oberhalb von 650°C verhinderten. In Fig. 7.3.16. findet sich der diffusionsabhängige Teil der Relaxationsraten nach Abzug der Daten für die reinen Proben. Für die Meßreihe mit 283 ppm Ag ergibt sich ein maximaler Wert von $(1/\Delta T_1)$ zu $(260 \pm 20)\text{ s}^{-1}$, bei einem Silberzusatz von 186 ppm erreicht es eine Höhe von $(190 \pm 30)\text{ s}^{-1}$. Das Verhältnis der maximalen Relaxationsraten der unterschied-

lich dotierten Proben entspricht damit im Rahmen der Meßgenauigkeit den zugesetzten Silber-Konzentrationen.

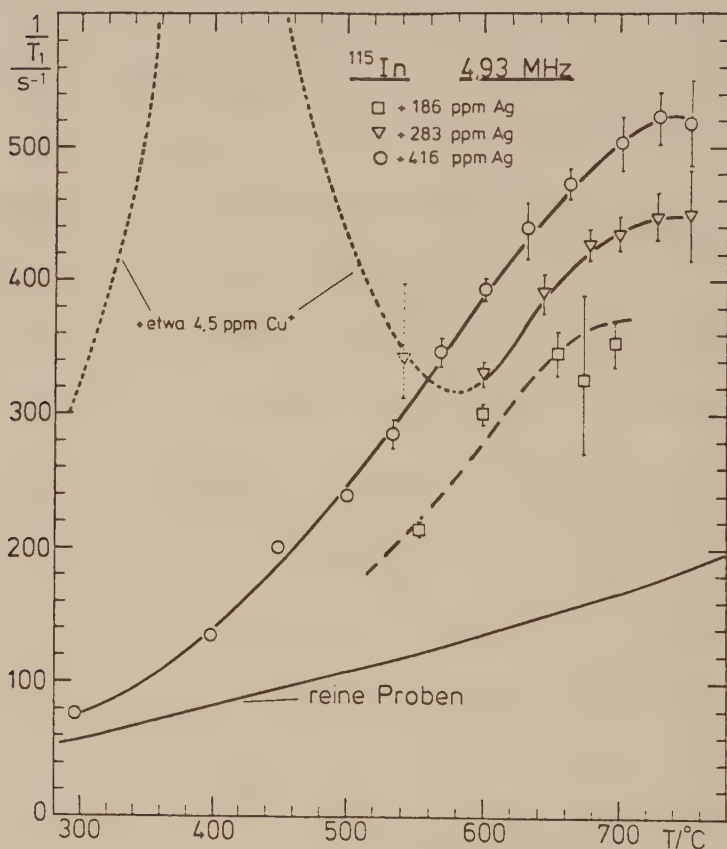


Abb.7.3.15.: Gemessene Relaxationsraten von ^{115}In bei 4.93 MHz in Indiumarsenid mit unterschiedlichen Silberzusätzen (Einwaagen)

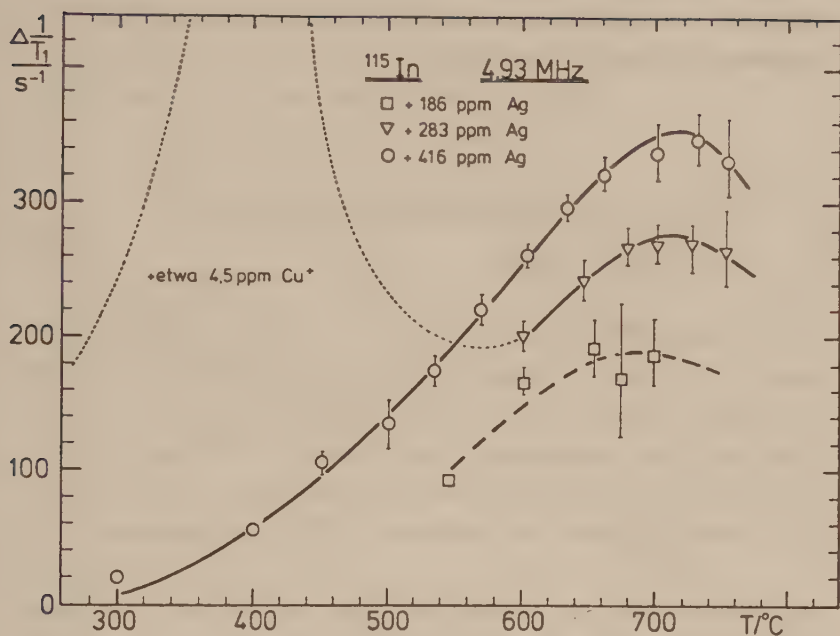


Abb.7.3.16.: Diffusionsbestimmter Anteil der Relaxationsraten von ^{115}In in InAs mit Silberzusätzen

Die Dotierung mit 283 ppm Ag enthielt zusätzlich etwa 4.5ppm Kupfer, dessen Konzentration mittels NMR-Messungen bei 48.5 MHz im Vergleich zu den Daten aus Kap. 7.3.1. bestätigt wurde. Das bei 4.93 MHz gefundene Kupfer-Relaxationsmaximum ließ sich wie alle niederfrequenten Messungen im System Indiumarsenid mit Kupfer nicht korrekt auswerten, da Abweichungen vom Zeitgesetz erster Ordnung auftraten. Erst bei Temperaturen über 600° - hier be-

herrscht offensichtlich der Silber-Platzwechsel die Relaxation - war wieder ein einfach exponentieller Magnetisierungsverlauf zu beobachten.

7.3.2.2. Auswertung und Diskussion

Wie im Falle des Indiumarsenids mit Kupfer-Zusatz läßt sich das Auftreten eines Zeitgesetzes 1. Ordnung für die Relaxation durch diffundierende Silber-Teilchen mit der Existenz einer Spintemperatur erklären. Die Abweichungen von diesem Verhalten bei dem geringen Kupfer-Zusatz wurden bereits am Ende des Abschnitts 7.3.1.3. begründet.

Zur Bestimmung der Sprungfrequenzen des Silbers aus den Meßergebnissen für Ag-Zusätze von 416ppm und 283ppm in der Darstellung von Fig. 7.3.16. wurde analog zur Auswertung der Kupfer-Diffusion eine Spektraldichte nach Torrey für Platzwechsel zwischen benachbarten Zwischengitterplätzen im InAs-Gitter verwendet (vgl. Abb. 7.3.5.). Das Ergebnis dieses Verfahrens zeigt Abb. 7.3.17. in Arrhenius-Darstellung. Die erhaltenen Sprungfrequenzen für beide Dotierungen lassen sich durch die eingezeichnete Gerade interpolieren und auf diese Weise in ihrer Temperaturabhängigkeit beschreiben:

$$\nu_{Ag} = 7.4 \cdot 10^9 \exp(-(0.44 \pm 0.04) \text{ eV}/kT) \text{ s}^{-1}$$

Dieses Resultat erhält man unabhängig von den verwendeten Torrey-Spektraldichten für die beiden möglichen Entfernungen zwischen dem Indiumatom und dem Silberteilchen im Zwischengitter, also von 262 bzw. 303 pm.

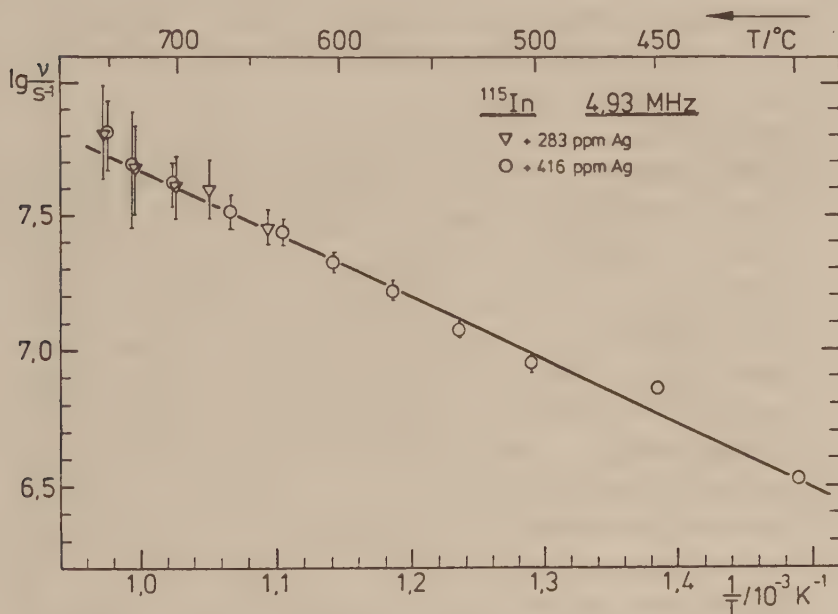


Abb.7.3.17.: Sprungfrequenzen des Silbers in Indiumarsenid

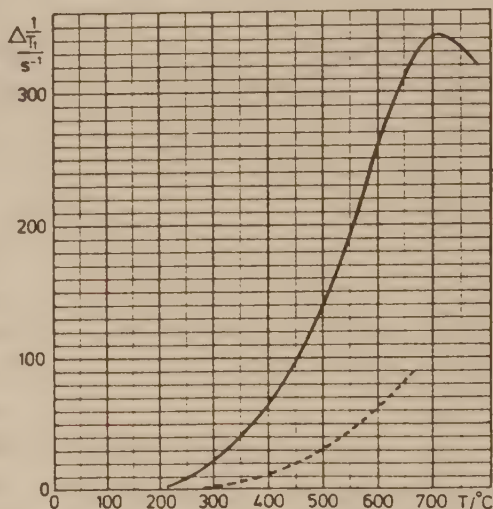
Da die Messungen bei 10.5 MHz mit einem Silber-Zusatz von 1240ppm nur bis 650°C, also unterhalb des erwarteten Relaxationsratenmaximums, durchgeführt werden konnten, ist eine quantitative Untersuchung der Frequenzabhängigkeit nicht möglich. Die Umrechnung des diffusionsbedingten Anteils $\Delta 1/T_i$ auf einen Zusatz von 416ppm Ag (Fig. 7.3.18.) zeigt aber deutlich, daß der Silber-Ein-

fluß bei der hohen Frequenz auch erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Die Relaxationsraten für beide Meßreihen verhalten sich unterhalb von 650°C umgekehrt quadratisch proportional zu den Meßfrequenzen (z. B. bei 600°C beträgt das Verhältnis der Relaxationsraten etwa 4.4 gegenüber dem quadratischen Quotienten der Frequenzen von 4.5), wie es aufgrund der Spektraldichte zu erwarten ist.

Abb. 7.3.18.:

Frequenzabhängigkeit der diffusionsbestimmten Relaxationsrate in InAs mit Silberzusatz.

Die durchgezogene Kurve repräsentiert die Messungen bei 4,93 MHz und einer Ag-Konzentration von 416 ppm. Die gestrichelte Kurve stellt die Messungen bei 10,5 MHz an der Probe mit 1240 ppm Ag dar, deren Daten zum besseren Vergleich auf eine Konzentration von 416 ppm umgerechnet wurden.



Mit zunehmender Temperatur wird diese quadratische Beziehung wegen der weiter ansteigenden Relaxationsraten für die Silber-Diffusion der 10.5-MHz-Messungen im Gegensatz zu rückläufigen Raten bei 4.93 MHz im Bereich des Maximums verloren gehen, so daß an den Maxima mit einem

linearen Zusammenhang - wie von der Theorie gefordert - gerechnet werden kann. Die gemessene Frequenzabhängigkeit unterstützt also die oben beschriebene Ermittlung der Sprungfrequenzen.

Die Annahme, daß es sich tatsächlich um Platzwechselvorgänge im Zwischengitter handelt, wird durch den Vergleich des Silber-Diffusionskoeffizienten aus NMR-Daten (zu erhalten nach der Beziehung $D_{\text{NMR}} = (1/6) \cdot v \cdot l^2$) mit den Selbstdiffusionskoeffizienten von Indium und Arsen gestützt. Für eine Sprungweite von $l=428$ pm (vgl. Fig. 7.3.5.) beträgt der Silber-Diffusionskoeffizient bei 700°C $D_{\text{NMR}} = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und ist um viele Zehnerpotenzen größer als der von Indium und Arsen /69K1/. Somit scheiden Platzwechselvorgänge, die mit Bewegungen der Gitterbausteine oder Leerstellen korreliert sind, als Mechanismus für die Silberdiffusion aus /84B1/. Für Zwischengitterdiffusion spricht außerdem die nur geringe Aktivierungsenergie für den Silbersprung.

Es liegt nahe, das NMR-Ergebnis mit den Tracer-Untersuchungen am Silberisotop ^{110}Ag von Boltaks und Rembeza /67B1/ zu vergleichen. Im Temperaturbereich zwischen 500 und 900°C fanden diese Autoren:

$$D_{\text{Tracer}} = 7.3 \cdot 10^{-8} \exp(-(0.26 \pm 0.05) \text{ eV} / kT) \quad \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Mittels dieser Beziehung erhält man für 700°C einen Tracer-Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Tr}}(700^\circ\text{C}) = 3.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, also einen etwa 2500mal so großen Wert wie aus den NMR-Messungen unter Zugrundelegung einer Sprungweite zwischen

benachbarten gleichwertigen Zwischengitterplätzen ($l=428\text{pm}$). Diesen großen Unterschied zeigt auch Fig. 7.3.19., in der die Diffusionskoeffizienten aus der Tracer-Messung unter Verwendung der Sprunglänge von 428pm in Sprungfrequenzen umgerechnet wurden und gestrichelt eingezeichnet sind. Ob es zulässig ist, eine Übereinstimmung zwischen beiden Messungen zu erzielen, indem bei der Umrechnung von der Sprungfrequenz in den Diffusionskoeffizienten eine Sprunglänge von etwa dem fünfzigfachen der ursprünglich angenommenen Distanz benutzt wird, bleibt jedoch fraglich.

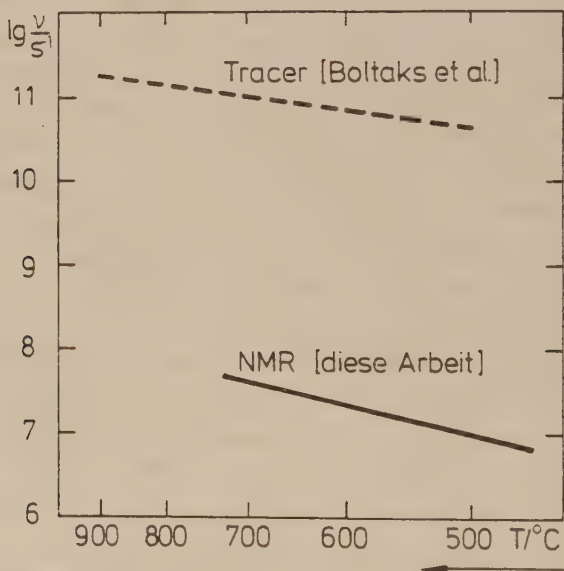


Abb. 7.3.19 : Mittlere Sprungfrequenzen des Silbers in Indiumarsenid - Vergleich der Ergebnisse aus Tracer- (gestrichelt) und NMR-Messungen (durchgezogene Gerade).

Die Quadrupol-Wirksamkeit des Silbers auf die Relaxationsrate des Indiumkerns kann aus den T_1 -Messungen nach dem Punktladungsmodell von Cohen und Reif - Gleichung (3.68) - abgeschätzt werden. Hierzu wurde der maximale Diffusionsbeitrag zur Relaxation von 260 s^{-1} in der Probe mit einem Silber-Einwaagekonzentration von 282 ppm benutzt. Der tatsächliche Silbergehalt in dieser Probe wurde mit der Atom-Absorptionsanalyse bestimmt. Es ergab sich eine Konzentration von $210 \pm 15 \text{ ppm}$, mit der die weiteren Rechnungen vorgenommen wurden. Unter Zuhilfenahme eines aus den Messungen am System InAs+Cu (Kap. 7.3.1.4.) erhaltenen mittleren Sternheimer-Faktors für Indium von $\gamma_s = (-190)$ (aus den Daten für zwei mögliche, nicht unterscheidbare Cu-Plätze) ergibt sich für die effektive Ladung z_{eff} des Silbers im InAs-Zwischengitter :

$$z_{eff} = 0.085$$

Vergleicht man diesen Wert mit der Wirksamkeit des Kupfers im Zwischengitter des Indiumarsenids (Kap. 7.3.1.3.), so ist hier der wirksame, durch ein Silber-Fremdteilchen erzeugte Effekt etwa zwölfmal geringer. Der statische Quadrupoleffekt ist in diesem Falle ebenfalls wesentlich kleiner. Unter Verwendung der oben erwähnten Daten erhält man nach (3.43) und (3.30) für die beiden möglichen Positionen des Silbers im Zwischengitter die Quadrupol-Kopplungskonstanten ν_Q :

$$\nu_Q (\text{In}_T\text{Ag}) = 10.4 \text{ MHz}$$

$$\nu_Q (\text{In}_O\text{Ag}) = 8.5 \text{ MHz}$$

Der statische Quadrupoleffekt darf demnach auch für die Meßfrequenz von 4.93 MHz als Störung der Zeeman-Aufspaltung (vgl. Kap. 3.2.2. und 7.3.1.3.) aufgefaßt werden. Diese Annahme wird durch das Auftreten eines Zeitgesetzes 1. Ordnung der T₁-Messungen im Bereich des Silbereinflusses unterstützt.

Im Gegensatz dazu erzeugt der Kupfer-Zusatz von nur 4.5 ppm in der mit Cu verunreinigten Probe fast viermal so große Relaxationsraten wie 210 ppm Silber (Einwaage: 283 ppm). Die Relaxation durch das diffundierende Kupfer ist also mehr als 140 mal wirksamer als durch das Silber. Dieser Befund steht im Einklang mit der schon oben berechneten Wirksamkeit der Silbersprünge im InAs; denn im Falle dynamischer Quadrupolwechselwirkungen (3.68) geht das Quadrat des mittleren Feldgradienten - charakterisiert durch die effektive Überschußladung z_{eff} - in die Relaxationsrate ein.

Wenn man aus der gemessenen, relativ geringen Wirksamkeit des Silbers auf die Relaxation Schlüsse auf Details des Einbaus im InAs-Zwischengitter ziehen will, muß geklärt sein, daß alle Fremdteilchen - deren Konzentration durch die AAS bestätigt wurde - in gleicher Weise zur Relaxation beitragen. Vorgetauscht werden könnte der vergleichsweise geringe relaxationswirksame elektrische Feldgradient durch eine nur geringe Löslichkeit des Silbers im Zwischengitter. Der größte Anteil der Dotierungssubstanz könnte so in metallischer Phase ausscheiden. Er würde dann keinen Beitrag zur Relaxation liefern. Gegen diese Möglichkeit spricht die im Experiment beobachtete

Abhängigkeit der Relaxation von der zugesetzten und analysierten Gesamtkonzentration an Silber in der Probe.

Wenn allerdings ein Fehlordnungsgleichgewicht zwischen den substitutionell und interstitiell eingebauten Silber-Teilchen existieren würde, könnten die Löslichkeit im Zwischengitter und die gemessenen Relaxationsraten von der Gesamtkonzentration in der Probe abhängen. Auf regulären Gitterplätzen eingebautes Silber säße im Rahmen der NMR-Zeitskala allerdings auf seiner Position fest. In Anbetracht der relativ hohen nachgewiesenen Silberkonzentrationen hätte dies so starke statische Quadrupoleffekte zur Folge, daß mit einem Intensitätsverlust des FID und des Breitliniensignals zu rechnen wäre (Kap. 3.2.2.). Solche Effekte zeigen sich in InAs mit ähnlichen Konzentrationen an Cadmium (Kap. 7.3.4.). Die vergleichenden Breitlinienmessungen und die Kontrolle des FID in reinem und Silber-dotiertem InAs zeigen jedoch keinen erkennbaren Einfluß des Silbers auf die Signalintensitäten. Danach kann ein solches Fehlordnungsgleichgewicht bei der Interpretation der T_1 -Ergebnisse ausgeschlossen werden.

Man kann also davon ausgehen, daß der elektrische Feldgradient, der durch ein Silberteilchen im Zwischengitter des InAs erzeugt wird, etwa zwölfmal kleiner ist als man es für eine einfache Punktladung erwarten würde. Dieser Effekt kann durch zwei unterschiedliche Möglichkeiten des Silber-Einbaus im Zwischengitter erklärt werden.

- Eine mögliche Interpretation dieses Ergebnisses besteht darin, den so kleinen Wert für z_{eff} nicht als tat-

sächliche Ladung zu betrachten, sondern ihn im Bilde des Punktladungsmodells als Ausdruck der Verzerrung des InAs-Gitters durch ein neutrales Silber-Teilchen im Zwischengitter zu sehen. Die Annahme eines solchen Silber-Einbaus wird durch eine neuere Arbeit von Carlos et al. /86C1/ an GaAs mit hohen Indium-Zusätzen unterstützt. (Derartige Legierungen sind technisch von großem Interesse, weil das sich elektrisch neutral verhaltende Indium die Versetzungsdichte im GaAs-Wafer reduziert /86S1/). Carlos et al. bestimmten mit NMR-Messungen den elektrischen Feldgradienten, erzeugt durch neutrales Indium auf Gallium-Gitterplatz. Man kann diese Resultate auf die Verhältnisse des Silbers im Indiumarsenid bei Messungen an ^{115}In übertragen, wenn man den Kernspin, das Quadrupolmoment und den Sternheimer-Faktor des Arsens durch die entsprechenden Werte des $^{115}\text{-Indiums}$ ersetzt und außerdem die unterschiedlichen Gitterkonstanten von GaAs und InAs berücksichtigt. Man erhält auf diese Weise eine Quadrupol-Kopplungskonstante von etwa 15 MHz für den Verzerrungseffekt, also ein Wert von ähnlicher Größe, wie er für InAs + Ag im Experiment bestimmt wird. Vergleichbar kleine Wirkung auf die dynamische Quadrupolrelaxation wurden auch bei T₁-Messungen an Alkalihalogeniden gefunden. Als Beispiel sei das System NaCl mit LiCl /86B1/ angeführt, in dem das Lithium einen Natrium-Gitterplatz besetzt und formal keine Überschußladung trägt. Auch hier wird der mittels NMR meßbare Effekt neben denkbarer "off-center"-Positionen des Lithiums als Ausdruck einer Gitterverzerrung diskutiert /71K1/.

- Die andere Möglichkeit zur Deutung der geringen Wirksamkeit des Silbers im Zwischengitter besteht darin, die oben ermittelte, für die Relaxation effektive Ladung als den mittleren tatsächlichen Ladungszustand des Silbers im Gitter zu betrachten. Dabei muß man sich natürlich im klaren darüber sein, daß das Punktladungsmodell in diesem Zusammenhang nur qualitative Aussagen liefert. Dieser Mechanismus der nur teilweisen Ionisation des Silbers setzt außerdem einen Ladungsaustausch der für die Relaxation verantwortlichen Teilchen voraus, der wesentlich schneller sein muß als die durchschnittliche Verweildauer auf einem Zwischengitterplatz. Wäre dies nicht der Fall, so würden innerhalb der Probe sehr unterschiedliche Relaxationszeiten gemessen werden.

Geladenes, schnell diffundierendes Silber im Zwischengitter kann aber auch als Donor aufgefaßt werden. Zu diesem Schluß kamen auch Boltaks und Mitarbeiter /67B1/ aufgrund einiger ihrer Hall-Messungen. Interessanterweise stellte diese Arbeitsgruppe fest, daß bei n-Typ-InAs-Ausgangsmaterial die zusätzliche n-Trägerkonzentration nach der Ag-Dotierung um mindestens den Faktor vier geringer ist als die zugesetzte Silbermenge. Die Kernresonanzmessungen an Proben, die aus n-InAs mit sehr ähnlichen Daten (siehe Kap. 5.) gefertigt wurden, lassen nun auch den Schluß auf einen nur teilweise ionisierten Donor zu. Damit könnte der Unterschied zwischen der gefundenen relativ geringen n-Ladungsträger-Konzentration und der Menge des Silberzusatzes in der Boltaks-Arbeit erklärt werden.

Die Entscheidung, ob die im Vergleich zum Kupfer geringe Wirkung des Silbers auf die dynamische Quadrupol-Relaxation durch die Diffusion von neutralen oder teilweise ionisierten Teilchen hervorgerufen wird, kann auf der Grundlage der hier durchgeführten Experimente und der in einigen Passagen widersprüchlichen Arbeit von Boltaks und Mitarbeitern letztlich nicht getroffen werden. Ebenso wenig ist es möglich, den Grund für das durch die T_1 -Messungen klar belegte, so verschiedene elektronische Verhalten von Kupfer und Silber im InAs-Zwischengitter anzugeben.

7.3.3. Indiumphosphid und Kupfer

Tracer-Untersuchungen von Arseni /69A1/ haben gezeigt, daß Kupfer sehr schnell im Zwischengitter des Indiumphosphids diffundiert. Die Sprungfrequenzen des Kupfers liegen danach in der Größenordnung, in der die atomaren Platzwechselvorgänge unter konventionellen T_1 -Meßbedingungen ein Maximum im temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationsrate bewirken können. Interessant ist außerdem der Einfluß des Kupfers im Indiumphosphid auf die Wirksamkeit der dynamischen Quadrupol-Relaxation: Verhält sich das schnell im Zwischengitter diffundierende Fremtteilchen wie Kupfer oder wie Silber in Indiumarsenid ?

7.3.3.1. Messungen und Ergebnisse

Gemessen wurden die Kernspin-Gitter-Relaxationszeiten des ^{113}In in Kupfer-dotiertem Indiumphosphid in Magnetfeldern von 0.52 und 1.1 Tesla - also bei Frequenzen von 4.85 und 10.5 MHz - zwischen Raumtemperatur und 940°C. Die Durchführung der Experimente war dabei vor allem bei den hohen Temperaturen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden: Während bei der Meßfrequenz von 10.5 MHz die Eindringtiefe der Hochfrequenz aufgrund von Skineffekten gering war und daher die Anregungsimpulse sehr lang wurden, erforderten die Messungen bei 4.85 MHz wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses von weniger als (1.5)/1 viel Mühe bei der Optimierung des Signals. Trotz einer großen Anzahl von Mittelungen für jeden Meßpunkt (Kap. 4.1) - und daraus resultierenden recht langen Meß-

zeiten - ließ sich bei der niedrigen Meßfrequenz eine etwas größere Streuung der Werte nicht vermeiden. Der relative Fehler bei den Messungen oberhalb von 700°C dürfte daher im Bereich von 10 - 20% liegen.

Mit einer Ausnahme (s.u.) konnte das Relaxationsverhalten mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden.

Die Ergebnisse der Meßreihen für zwei Dotierungen mit 282 und 490ppm Kupfer bei einer Frequenz von 4.85MHz zeigt Abb. 7.3.20 im Vergleich zu den Daten der reinen Probe. Der temperaturabhängige Verlauf der Relaxationsraten für die niedrigere Dotierung mit 282 ppm Kupfer, deren Konzentration durch die AAS mit $(305 \pm 25 \text{ ppm})$ bestätigt wurde, weicht deutlich von der Reinsubstanz ab und durchläuft bei etwa $(840 \pm 20)^{\circ}\text{C}$ ein Maximum mit einer Höhe von ca. 420 s^{-1} . Nicht eindeutig auswertbar sind dagegen die Messungen an InP mit 490 ppm Cu; denn hier treten auf der Tieftemperaturseite des Maximums leichte Abweichungen von einem Zeitgesetz erster Ordnung für den Magnetisierungsverlauf in der Probe auf (eingeklammerte Punkte). Es läßt sich aber ohne Zweifel abschätzen, daß auch hier die Relaxationsraten ein Maximum bei einer Temperatur von 800 bis 840°C überschreiten. Der größte Wert von $1/T_1$ ist mit ungefähr 700 s^{-1} deutlich höher als bei der Probe mit dem geringeren Kupfer-Zusatz.

In Abbildung 7.3.21. ist der Beitrag der Kupfer-Diffusion auf die Relaxationsrate $\Delta 1/T_1$ des ^{115}In bei 4.85 MHz nach Abzug der Reinprobendaten dargestellt. Die Maxima beider Meßreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen liegen

bei der gleichen Temperatur von $(820 \pm 20)^\circ\text{C}$: Für die niedrigere Cu-Dotierung (305 ppm) beträgt die Höhe $(250 \pm 20)\text{s}^{-1}$, für 490 ppm Cu ergibt sich $(550 \pm 50)\text{s}^{-1}$. Damit

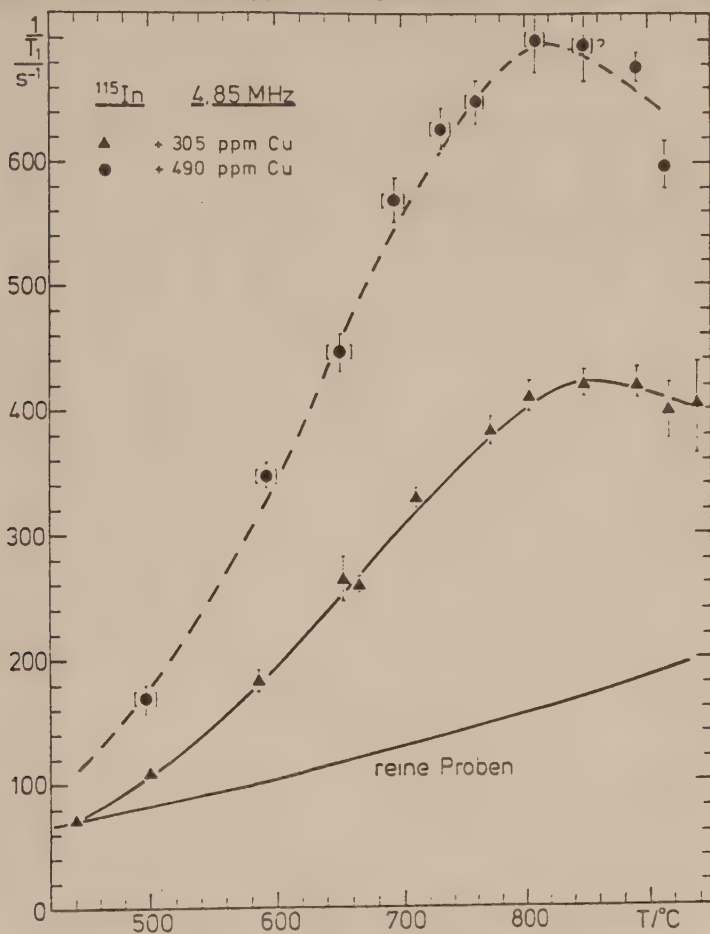


Abb. 7.3.20 : Gemessene Relaxationsraten des ^{115}In in Indiumphosphid mit Kupfer-Zusätzen bei 4.85 MHz im Vergleich zu den Raten der reinen Substanz. (eingeklammerte Punkte : Abweichungen von einem Zeitgesetz 1.Ordnung)

entspricht das Verhältnis der maximalen Relaxationsraten durch Kupfer-Diffusion annähernd den eingesetzten Konzentrationen. Mit der schon bei den 4.85-MHz-Messungen verwendeten Probe InP + 305 ppm Cu und der "Muttersubstanz"

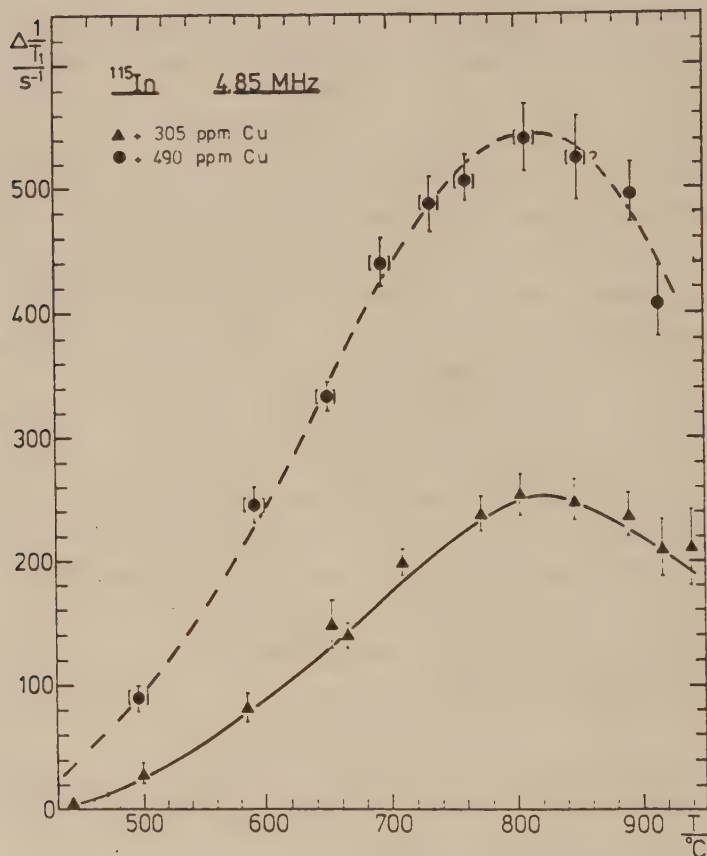


Abb. 7.3.21.: Beitrag der Kupfer-Diffusion zur Relaxationsrate ($1/T_1$) des ¹¹⁵In in Kupfer-dotiertem Indiumphosphid

der anderen Dotierung (InP + 1015 ppm Cu) wurde die Frequenzabhängigkeit durch Messungen bei 10.5 MHz untersucht. Das Ergebnis zeigt Fig. 7.3.22. Man erkennt, daß in beiden Fällen die Relaxationsraten deutlich von der reinen Probe abweichen. Sie durchlaufen aber kein Maximum, sondern für 305 ppm Cu wird bei 920°C ein Wert von etwa $(340 \pm 40) \text{ s}^{-1}$ erreicht, der nur etwa 140 s^{-1} über der Rate der reinen Substanz liegt. Bei der Probe mit dem Kupfer-Zusatz von 1015 ppm - hier gelangen verlässliche

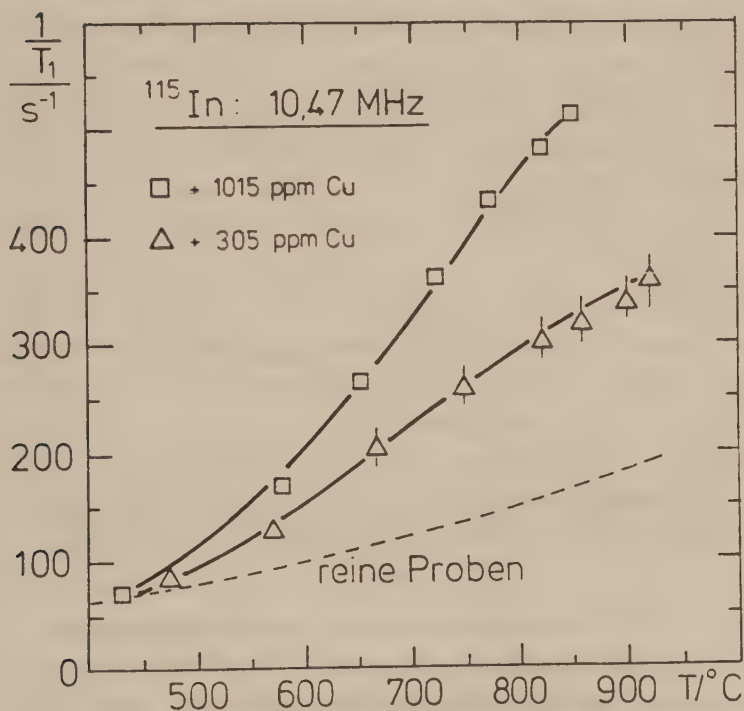


Abb. 7.3.22 : Gemessene Relaxationsraten für zwei Cu-haltige InP-Proben bei einer Frequenz von 10.47 MHz

Messungen nur bis 850°C - beträgt die höchste gemessene Relaxationsrate 520s⁻¹. Die diffusionsabhängigen Relaxationsraten, die man durch Differenzbildung zu den Daten der reinen Probe ermittelt, sind in Abb. 7.3.23. dargestellt. Im Temperaturverlauf von $\Delta 1/T_i$ wird kein Maximum durchlaufen, allerdings nehmen die Werte oberhalb von 860°C für die Probe mit 305 ppm Cu auch nicht mehr zu. Sie erreichen ein Plateau von etwa (150±30)s⁻¹, während die Relaxationsraten der höher dotierten Probe weiter über 350s⁻¹ ansteigen.

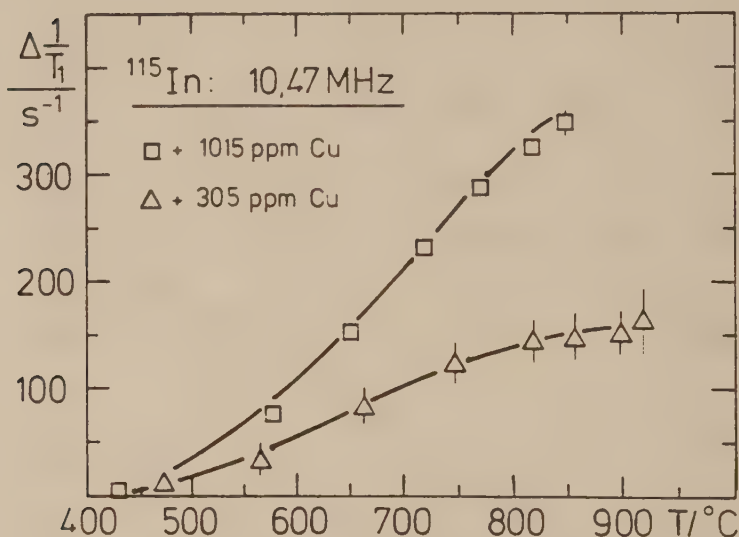


Abb. 7.3.23 Diffusionsbestimmter Beitrag zur Relaxationsrate des ¹¹⁵In in Indiumphosphid mit Kupfer-Zusätzen bei 10.47 MHz. Den Vergleich mit den Messungen bei 4.85 MHz zeigt die Abb. 7.3.25.

7.3.3.2. Auswertung und Diskussion

Wie in allen vorhergehenden Fällen kann das Auftreten des einfach exponentiellen Zeitgesetzes durch die Existenz einer Spintemperatur erklärt werden. Die aus Breitlinienmessungen an reinem und dotiertem InP sowie der Breite des freien Induktionsabfalls abgeschätzte transversale Relaxationszeit beträgt etwa 10^{-4} s und ist im allgemeinen klein gegen T_1 . Das ist jedoch nicht mehr der Fall für die 4.85-MHz-Messungen an InP + 490ppm Cu; denn hier ist T_1 mit weniger als 1.5ms nicht mehr viel größer als T_2 . Wahrscheinlich ist das der Grund dafür, daß bei dieser Probe die Relaxation nicht streng nach einem Zeitgesetz erster Ordnung abläuft und das Verhältnis der Relaxationsraten der Proben mit 490 und 305 ppm nicht genau den zugesetzten Konzentrationen entspricht.

Daß die von der Theorie geforderte Konzentrationsabhängigkeit für die Messungen bei 10.5 MHz an den Proben mit 305 ppm und 1015 ppm Kupfer durch die Messungen nicht bestätigt wird, ist wohl auf Löslichkeitseffekte zurückzuführen. Die maximale Löslichkeit von Kupfer in Indiumphosphid bei einer Temperatur von 800°C dürfte - nach Betrachtung der Relaxationsraten für die Dotierung mit 305 ppm Cu - bei etwa 800 ppm liegen.

Die Bestimmung der Sprungfrequenzen des Kupfers im Indiumphosphid erfolgte aus den Messungen bei 4.85 MHz mit Zusätzen von 305 und 490 ppm der Dotierungssubstanz. Dazu wurden die Diffusionsbeiträge $\Delta(1/T_1)$ zu den Relaxa-

tionsraten aus Abb. 7.3.21. normiert und - wie schon bei der Auswertung der Systeme InAs + Cu und InAs + Ag gezeigt - mit einer Spektraldichte nach Torrey für Sprünge zwischen zwei benachbarten gleichwertigen Zwischengitterpositionen angepaßt (Abb. 7.3.5.). Wie schon in den Abschnitten 7.3.1.2. und 7.3.2.2. diskutiert, erlaubt diese Spektraldichte keine Unterscheidung der möglichen Kupfer-Positionen auf Zwischengitterplätzen in tetraedrischer oder oktaedrischer Umgebung des Indiums. Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen kann in Arrhenius-Form dargestellt werden (siehe Abbildung 7.3.24.).

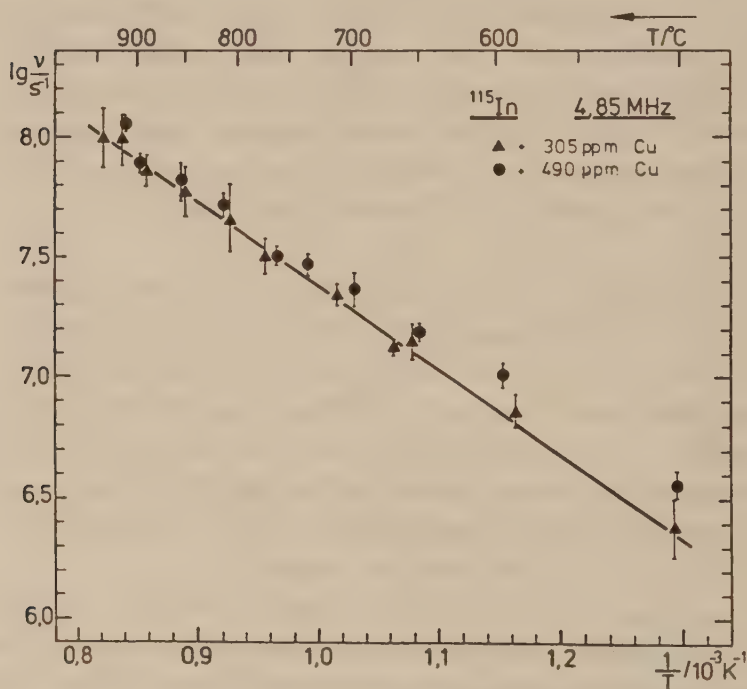


Abb. 7.3.24. Sprungfrequenzen des Kupfers in Indiumphosphid

Dort lassen sich die Sprungfrequenzen beider Meßreihen durch eine Gerade interpolieren:

$$\nu_{Cu} = 8.7 \cdot 10^{10} \exp(-(0.71 \pm 0.05 \text{ eV})/kT) \text{ s}^{-1}$$

Die Messungen an der Probe mit 282 ppm Kupferzusatz bei einer Frequenz von 10.47 MHz können wegen des fehlenden Relaxationsratenmaximums nicht zur Bestimmung der Sprungfrequenzen herangezogen werden. Es ist allerdings

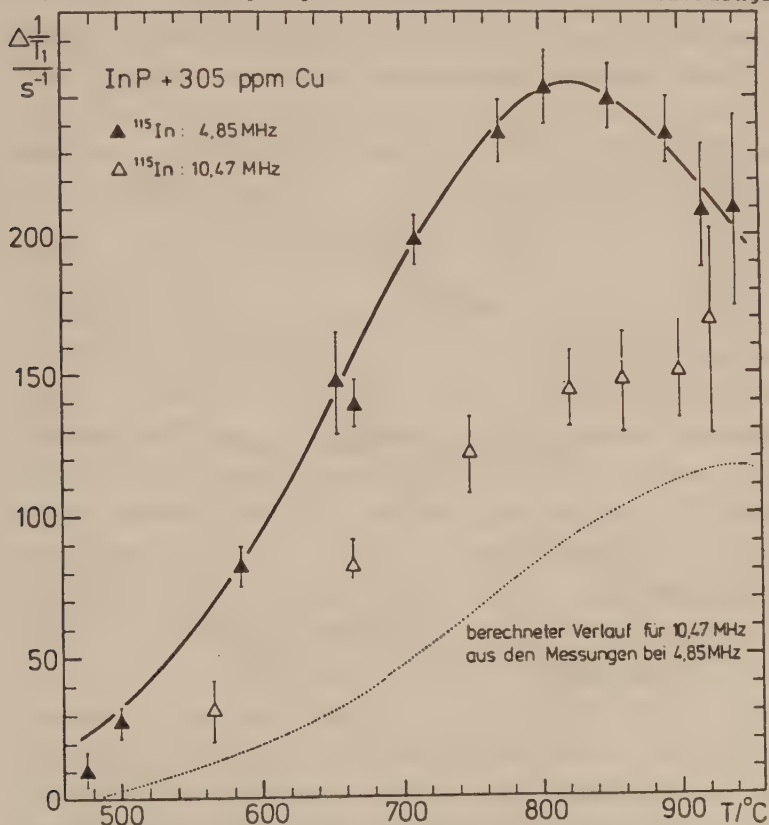


Abb.7.3.25.: Frequenzabhängigkeit der Relaxation in InP + Cu.

möglich, die gemessenen Relaxationsraten bei 10.47 MHz mit einer gerechneten Temperaturabhängigkeit zu vergleichen, die man aus den Sprungfrequenzen des Cu in InP (aus den Messungen bei 4.85 MHz) erhält. Die Abbildung 7.3.25. zeigt, daß die beobachtete Frequenzabhängigkeit qualitativ den Erwartungen entspricht: Im Vergleich zu den Messungen bei 4.85 MHz erreicht der Diffusionsbeitrag zur Relaxationsrate für die höhere Meßfrequenz ein Maximum erst bei höheren Temperaturen, und die maximale Relaxationsrate ist geringer. Aber auch unter Berücksichtigung der recht hohen Unsicherheiten von sicherlich 20 % bei der Ermittlung der $\Delta(1/T_1)$ -Werte aus Messung und Differenzbildung zu den Daten der reinen Proben wird die erwartete Frequenzabhängigkeit quantitativ nicht gut erfüllt.

Daß es sich bei dem im NMR-Experiment beobachteten Platzwechsel im InP wirklich um einen Zwischengittermechanismus handelt, wird durch die für solche Prozesse recht charakteristische Aktivierungsenergie von 0.71 eV nahegelegt. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme gilt jedoch die auch bei 800°C um mehr als fünf Größenordnungen langsamere Selbstdiffusion im Indiumphosphid /61G1/(Tab.2.2.). Dieser große Unterschied schließt eine Beteiligung von regulären Gitterplätzen bei der hier untersuchten Kupfer-Diffusion aus /84B1/. Für solche unkorrelierten Platzwechselvorgänge kann der Diffusionskoeffizient wiederum nach der Beziehung $D = (1/6) \cdot v \cdot l^2$ aus den Sprungfrequenzen erhalten werden, bzw. Tracer-Diffusionsergebnisse können bei Kenntnis der Sprungweite in Sprungfrequenzen umgerechnet werden. In der Literatur

existieren nur die Tracer-Untersuchungen von Arseni /69A1/, die sich mit Kupfer-Zusätzen in InP beschäftigen. Er fand im Temperaturbereich zwischen 500 und 900°C:

$$D_{Cu, Tracer} = 3.8 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-0.69 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Wenn man als Sprungweite die Entfernung zweier benachbarter, gleichwertiger Zwischengitterplätze, also 415 pm, ansetzt, erhält man aus dem Tracer-Experiment nun die Temperaturabhängigkeit der Kupfer-Sprungfrequenzen in Indiumphosphid, wie sie in Abb. 7.3.26 dargestellt ist.

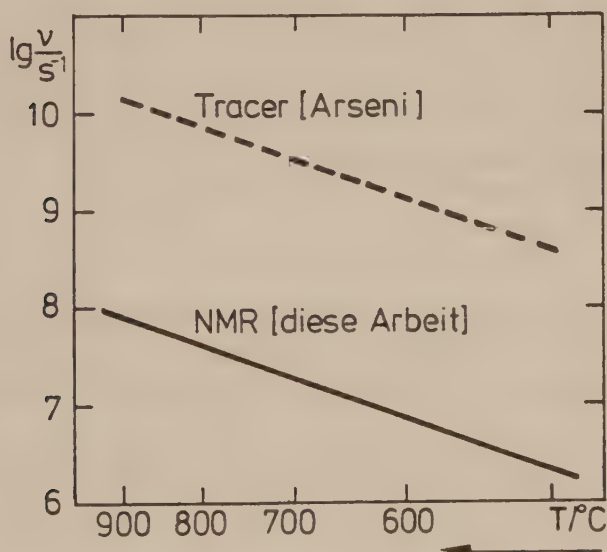


Abb.7.3.26.: Sprungfrequenzen des Kupfers aus dem NMR-Experiment im Vergleich zu den Tracer-Ergebnissen (Umrechnung mit einer Sprungweite von 415 pm)

Beide Messungen zeigen also in ihrer Temperaturabhängigkeit, gekennzeichnet durch die Aktivierungsenergie, eine gute Übereinstimmung, hingegen ist der Absolutwert aus dem Tracer-Experiment etwa 150 mal größer. Wie im Falle der Silberdiffusion im InAs bleibt die mögliche Schlussfolgerung fraglich, daß die Sprungweite des Kupfers ungefähr dem Zwölfwachen des Abstandes zweier gleichwertiger Zwischengitterplätze entspricht.

In Analogie zu den Auswertungen der Messungen an Indiumarsenid mit Kupfer- und Silberzusätzen kann auch für das Indiumphosphid die Wirksamkeit des diffundierenden Kupfers auf die Relaxation des ^{113}In aus dem Punktladungsmodell /57C1/ bzw. der Beziehung (3.68) abgeschätzt werden. Für die effektive Ladung z_{eff} des Kupfers findet man unter diesen Bedingungen:

$$z_{\text{eff}} = 0.07$$

Die hier gefundene Intensität der Relaxation ist also noch etwas geringer als die eines Silberteilchens im Zwischengitter des InAs auf die Relaxation des ^{113}In . Die Wirksamkeit des Cu im InP unterscheidet sich damit wieder stark von dem etwa 220 mal größeren Einfluß des Kupfers im InAs (die Relaxationsrate hängt ab von z_{eff}^2).

Der statische Quadrupoleffekt ist daher ähnlich klein wie im Falle des Silbers im InAs mit Quadrupolkopplungskonstanten von 7.5 bzw. 9.3 MHz, je nach Position des Kupfers im Zwischengitter (siehe 7.3.2.2.) des InP. Das Verhältnis der ν_Q zur Larmorfrequenz ist hier also klei-

ner als im Falle der Messungen am ^{115}In in InAs mit Cu bei einer Frequenz von 48.5 MHz und einer Kopplungskonstanten von 120 MHz. Wie bereits in Kap. 7.3.1.3. gezeigt wurde, liegt der Einfluß der Verschiebung der Zeeman-Niveaus durch die statische Quadrupolstörung auf die Bestimmung der Sprungfrequenzen unter diesen Verhältnissen im Rahmen der Meßgenauigkeit an den Proben InP + Cu. Eine neue Auswertung dieser Messungen mit dem im Abschnitt 3.3.5.2. geschilderten Verfahren erbrachte daher keine signifikanten Änderungen zu der Anpassung mit einer "reinen" Spektraldichte.

Wie bei den Messungen in InAs mit Ag-Zusätzen war auch im Falle des InP + Cu keine Verschlechterung der FID-Intensität mit zunehmender Kupfer-Konzentration zu erkennen. Zusammen mit der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationsraten führen diese Beobachtungen - wie im Kapitel 7.3.2.2. - zu dem Schluß, daß alle Kupferteilchen in der Probe auch im Zwischengitter gelöst sind. Dann kann die Wirksamkeit der Relaxation auch durch die Diffusion von Kupferteilchen mit der - im Bilde des Punktladungsmodells - geringen Ladung $z_{\text{eff}} = 0.07$ erklärt werden.

Die Erklärung für den kleinen Effekt im InP kann analog zu der Diskussion dieser Problematik im Falle des InAs + Ag (Kap. 7.3.2.2.) erfolgen. Ob der für die Relaxation wirksame elektrische Feldgradient jedoch nur durch eine Gitterverzerrung infolge des interstitiellen Einbaus eines neutralen Kupferteilchen erzeugt wird, oder aber teilweise ionisierte Fremtteilchen dort diffundieren, kann aber auch hier nicht entschieden werden.

7.3.4. Indiumarsenid und Cadmium

7.3.4.1. Messungen und Ergebnisse

Die Kernresonanzmessungen zur Untersuchung der Diffusion von Cadmium in Indiumarsenid begannen in der üblichen Weise: Um festzustellen, ob überhaupt ein meßbarer Cadmium-Einfluß auf die Relaxationsraten im InAs existiert, wurde zunächst eine Probe mit einer hohen Cadmium-Einwaage von 0.84 % angefertigt. Geplant waren T_1 -Messungen an ^{115}In bei 4.85 MHz, weil bei dieser niedrigen Frequenz durch die Milderung des störenden Skin-Effektes (größere Eindringtiefe bei tiefer Frequenz, Kap. 4.1.2.) ein möglichst großer Temperaturbereich untersucht werden kann. Die Signalintensität war bei dieser Probe jedoch so gering, d.h. das Signal-Rausch-Verhältnis des FID war so klein, daß keine T_1 -Messungen gelangen.

Um diesen Zusammenbruch des Kernresonanzsignals näher zu studieren, wurden an dieser Probe und weiteren Verdünnungen mit Konzentrationen von 200 und 35 ppm Cadmium (Ergebnisse der AAS-Analyse im Gegensatz zur Einwaage von 1000 und 120 ppm, vgl. Kap. 5.3.) vergleichende Messungen der Intensität des ^{115}In -Breitliniensignals in einem Magnetfeld von 1.27 Tesla bei Raumtemperatur vorgenommen. Diese Arbeiten führte freundlicherweise Herr Dipl. Chem. M. Upschulte durch. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 7.3.27. (siehe auch Kap. 6.1.). Im Vergleich zu dem Signal der reinen Probe (gleicher Füllfaktor, gleiche Meßbedingungen) ist schon bei einem Cadmium-Zusatz von 35 ppm ein deutlicher Intensitätsverlust zu beobachten.

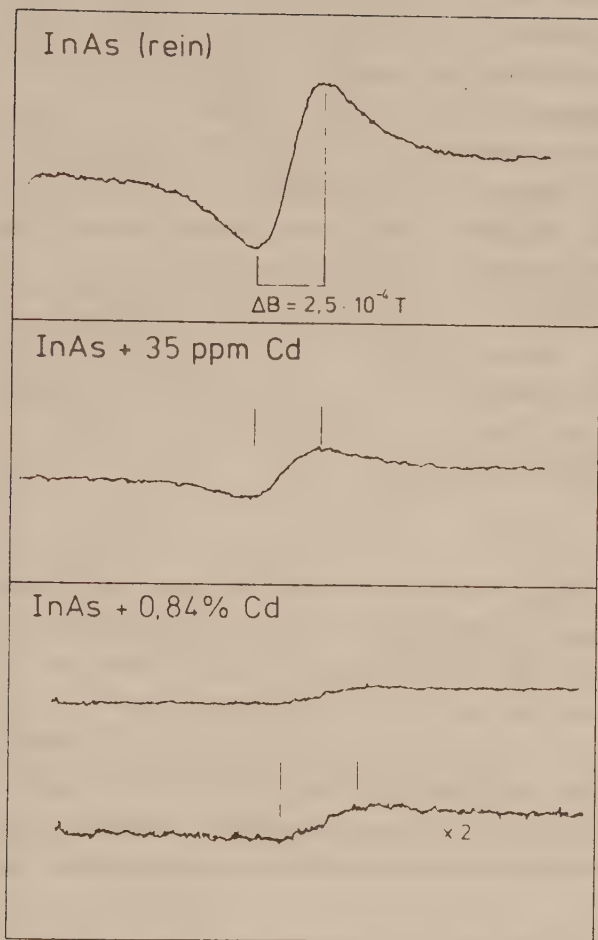
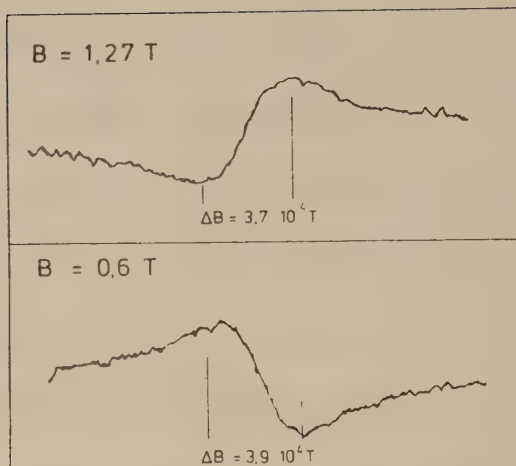


Abb. 7.3.27.: Intensität des Breitliniensignals von ^{115}In in InAs mit unterschiedlichen Cadmium-Zusätzen im Vergleich zur reinen Substanz (Magnetfeld $B_0 = 1.27 \text{ Tesla}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Abb.7.3.28.: Breitliniensignal des ^{115}In in InAs mit 0.84 % Cd bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Die Phasenverschiebung hat meßtechnische Gründe (Padde- lung), aber keinen Einfluß auf die Linienform und Breite.



Bei 0.83 % ist das Signal erst in doppelter Verstärkung zu erkennen. Während die niedrige Cadmium-Konzentration im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Linienbreite der reinen Substanz von $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ hat, beobachtet man nach der Verstärkung des Signals an der Probe mit 0.84% Cadmiumgehalt (Abb. 7.3.28.) eine Verbreiterung auf $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ T}$. In einem Magnetfeld von 0.6 T wird keine signifikante Frequenzabhängigkeit registriert.

Die schließlich an den Proben mit 200 ppm und 35 ppm durchgeführten T_1 -Messungen an ^{115}In folgten bei allen Messungen ($\nu_L = 4.85, 10.5$ und 48.5 MHz) einem Zeitgesetz 1.Ordnung für die Relaxation. Messungen an ^{75}As waren wegen des kurzen FID und des sehr schlechten S/N-Verhältnisses nicht möglich (vgl. 7.3.2. und 7.3.3.).

An der Probe mit einer Cd-Konzentration von 200 ppm ließen sich T_1 -Messungen des ^{113}In bei 10.49 MHz bis zu einer Temperatur von 700°C ausführen, bei 4.85 MHz waren aufgrund des schon allgemein schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses bei niedrigen Frequenzen im Zusammenspiel mit den oben beschriebenen Intensitätsverlusten NMR-Untersuchungen nur bis 575°C möglich. Abbildung 7.3.29. zeigt die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Relaxationsraten im Vergleich zu denen der reinen Proben. Für

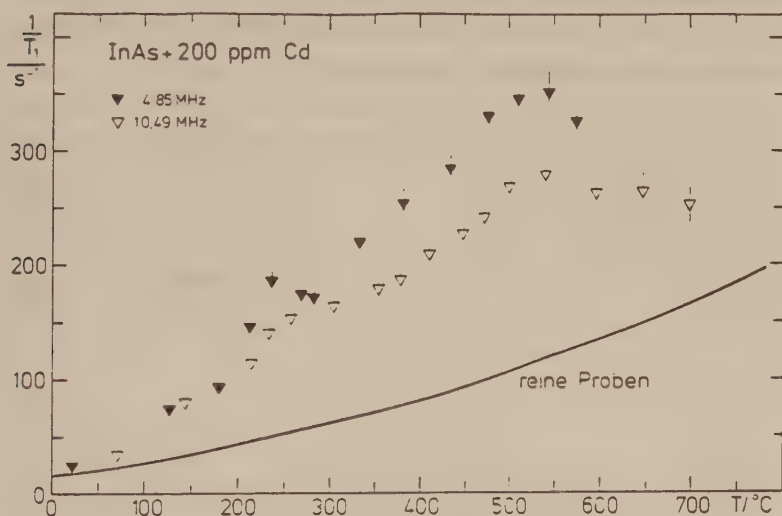


Abb.7.3.29.: Gemessene Relaxationsraten des ^{113}In in InAs + 200 ppm Cd bei 10.49 und 4.85 MHz im Vergleich zu den Raten der reinen Substanz.

beide Frequenzen beobachtet man einen Cadmium-Einfluß auf die Relaxation mit andgedeuteten Maxima bei etwa 500 bis 550°C und "Schultern" auf deren Tieftemperaturflanke um 300°C. Die maximale Relaxationsrate bei 4.85 MHz beträgt etwa 350 s⁻¹, bei 10.49 findet man ca. 280 s⁻¹. Die

Relaxationsrate in reinem InAs beträgt bei 500°C etwa 105 s⁻¹. Nach Abzug der Reinsubstanz-Daten erkennt man in Abb. 7.3.30. eine komplizierte Temperatur- und Frequenz-abhängigkeit der Relaxationsraten. In der Meßreihe bei 10.49 MHz durchlaufen die $\Delta(1/T_1)$ -Werte zunächst bei 300°C eine "Schulter" und schließlich ein Maximum bei 520°C mit einer Höhe von etwa 170 s⁻¹. Die Relaxationsraten bei 4.85 MHz folgen - um ca. 20°C zu niedrigeren Temperaturen verschoben - ebenfalls diesem Temperaturverlauf; sie liegen allerdings etwas höher. Die maximale Relaxationsrate beträgt hier etwa 230 s⁻¹.

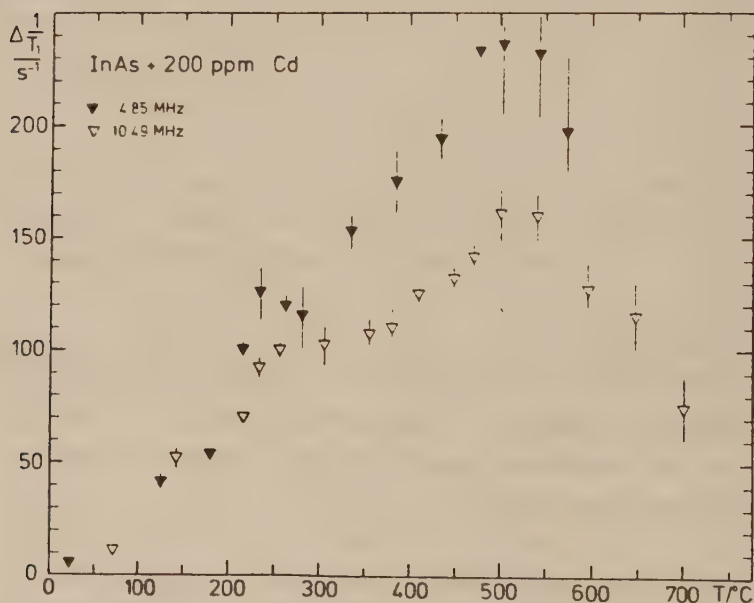


Abb.7.3.30.: Diffusionsbeiträge des Cadmiums zur Relaxation des ¹¹⁵In in InAs + 200 ppm Cd bei 4.85 und 10.49 MHz.

Bei den Messungen an der Probe InAs + 35 ppm Cd waren aufgrund des besseren Signals Messungen sowohl bei 10.49 MHz als auch bei 4.85 MHz bis über 700°C möglich. Die Meßwerte bei der tieferen Meßfrequenz streuen jedoch oberhalb von 550°C sehr stark, wie die Abbildung 7.3.31. zeigt. Zusätzlich wurden hier die Relaxationsraten bei 48.5 MHz bis 430°C (Skin-Effekt !) bestimmt. Weil hier die Abweichungen von den Daten der reinen Proben oberhalb von 320°C so gering sind, daß $\Delta(1/T_1)$ nur mit einem sehr großen relativen Fehler ermittelt werden kann, wurden nur wenige Messungen stichprobenartig mit dem Ziel einer qualitativen Aussage durchgeführt.

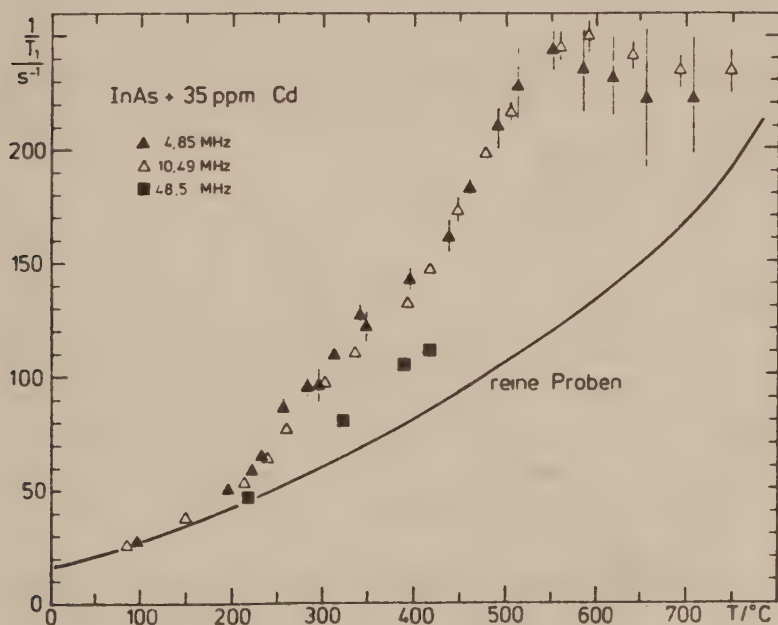


Abb.7.3.31.: Gemessene Relaxationsraten an $^{115}\text{-In}$ in InAs + 35 ppm Cd bei verschiedenen Frequenzen

Bei der Probe InAs + 35 ppm Cd beobachtet man im Vergleich der Messungen bei 4.85 und 10.5 MHz (Abb. 7.3.31.) eine nur sehr schwach ausgeprägte Frequenzabhängigkeit zwischen 250 und 350°C auf der Tieftemperaturflanke eines nahezu frequenzunabhängigen Maximums bei 540°C mit maximalen Raten von 240 s^{-1} . Der Cadmiumbeitrag zur Relaxationsrate - zu sehen in Bild 7.3.32 - zeigt daher oberhalb von 400°C auch keinerlei Abhängigkeit von der Larmorfrequenz: Bei 540°C durchlaufen die $\Delta(1/T_1)$ -Werte beider Meßreihen ein Maximum von 130 s^{-1} . Zwischen 200 und 400°C ist - wie schon bei der Probe mit einem Zusatz von 200 ppm Cd - eine Schulter zu erkennen.

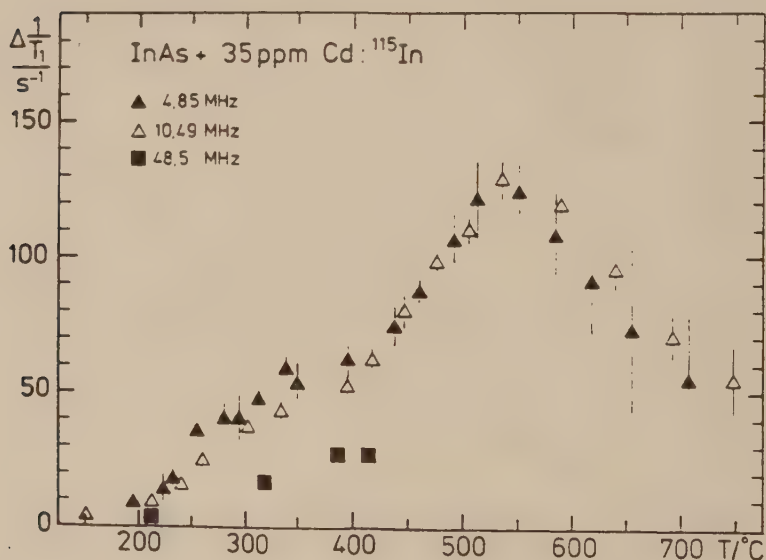


Abb. 7.3.32.: Cd-Beitrag zur Relaxation des ^{115}In in der Probe InAs + 35 ppm Cd bei unterschiedlichen Frequenzen.

Klare Einflüsse der Meßfrequenz auf die Relaxation zeigen nur die T_1 -Experimente mit einer Anregungsfrequenz von 48.5 MHz mit einem Maximum im Temperaturverlauf von $\Delta(1/T_1)$ von etwa 26 s^{-1} bei 400°C .

Sowohl in den Meßreihen bei 4.85 MHz als auch bei 10.5 MHz entsprechen die Höhenverhältnisse der maximalen Relaxationsraten bei 540°C nicht dem Verhältnis von etwa 8/1 der zugesetzten und analysierten Konzentrationen an Cadmium in beiden Proben. Etwas deutlicher ist die Konzentrationsabhängigkeit des zusätzlichen Cadmium-Einflusses auf die Relaxationsraten zwischen 200 und 400°C . Aber auch hier ist nur rein qualitativ ein "Trend in die richtige Richtung" zu beobachten, d.h. eine Zunahme der Relaxationsraten auf etwa den doppelten Wert mit erhöhter Cd-Konzentration.

7.3.4.2. Diskussion

Im Gegensatz zu den bisherigen Auswertungen der Relaxationsmaxima (Kap. 7.3.1. bis 7.3.3.) kann im Falle der Messungen an den InAs-Proben mit Cadmium-Zusätzen nicht direkt eine Bestimmung der Cadmium-Sprungfrequenzen durch Anpassung der normierten Meßergebnisse mit einer Spektraldichte erfolgen; denn weder die Konzentrations- noch die Frequenzabhängigkeit entsprechen den üblichen Erwartungen für eine Relaxation über dynamische Quadrupolwechselwirkungen. Der Auswertung dieser Messungen im Hinblick auf die Platzwechselprozesse des Cadmiums muß daher erst eine Diskussion des beobachteten Relaxationsmechanismus' vorangestellt werden.

Der erste wesentliche Unterschied zu allen vorhergehenden NMR-Untersuchungen in InAs und InP besteht in dem Verlust der Intensität des FIDs und des Breitliniensignals mit zunehmender Cadmium-Konzentration. Derartige Effekte wurden im System InAs + Cu weder bei einem Zusatz von 1 % Kupfer noch in allen anderen - niedriger dotierten - Proben gefunden. Wie schon am Ende des Kapitels 3.2.2. geschildert wurde, treten solche Intensitätsverluste als Folge statischer Quadrupoleffekte auf, wenn die Konzentration an Gitterfehlern in einer Substanz so groß ist, daß sich die Wirkungssphären der einzelnen elektrischen Feldgradienten überlagern. Wenn außerdem die mittlere Verweilzeit eines solchen Gitterdefektes auf seiner Position lang gegenüber der Dauer des Anregungsimpulses im T_1 -Experiment ist (vgl. am Ende des Kapitels 3.3.5.1.), bleibt innerhalb der Anregungszeit die starke Verschiebung der Satellitenlinien konstant, und es kann nur noch der Zentralübergang im Spinsystem (vgl. Abb. 3.2.) angeregt werden.

Mit zunehmender Cadmium-Konzentration erfahren immer mehr ^{115}In -Kerne in der Probe statische Quadrupoleffekte, und ihre Satellitenlinien entziehen sich der Anregung (Abb. 7.3.27.). Schließlich sollten sich die statisch wirkenden elektrischen Feldgradienten - erzeugt durch die festsitzenden Cd-Teilchen im Gitter - in der Weise überlagern, daß an allen Kernen in der Probe nur noch die Zentralübergänge im NMR-Experiment zugänglich sind. Nach (3.39) geht unter diesen Bedingungen für das ^{115}In mit seinem Kernspin $I=9/2$ die Intensität des Signals auf $1/7$ der ursprünglichen Größe zurück. Dieser Fall scheint bei der

Probe mit dem höchsten Cd-Zusatz von 0.84 % erfüllt zu sein: Das Integral des Breitliniensignals ist tatsächlich nur noch etwa $1/7$ so groß wie das der reinen Substanz. An allen Kernen findet also nur noch die Anregung des Zentralübergangs statt. Die Verbreiterung der Linie könnte durch statische Quadrupolstörungen 2. Ordnung verursacht werden. Allerdings wurde im Experiment (Abb. 7.3.28.) keine Frequenzabhängigkeit von ΔB beobachtet (vgl. die Beziehung (3.40)). Möglicherweise ist sie jedoch in der untersuchten Pulverprobe nicht mehr nachweisbar, da dort wegen der Winkelabhängigkeit der Verschiebung (Pulverspektrum Abb. 7.3.9.) nur ein geringer Anteil der Kerne den sehr starken statischen Quadrupoleffekt verspürt.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Signalintensität und die Tatsache, daß T_1 -Messungen in den Proben mit Cadmium-Zusätzen von 35 und 200 ppm im Gegensatz zu der Probe mit 8400 ppm Cd möglich waren, ist ein Hinweis auf eine Cd-Löslichkeit von mehr als 200 ppm schon bei Raumtemperatur. In den Proben, an denen T_1 -Messungen gelangen, können daher Cadmium-Ausscheidungen ausgeschlossen werden.

Die gemessenen Relaxationsraten durchlaufen in den Proben mit 35 und 200 ppm Cd Maxima, in deren Bereich die Fremtteilchen nach (3.70) Sprungfrequenzen um 10^8 s^{-1} besitzen und damit so schnell sind, daß während des Anregungsimpulses von einigen 10^{-5} s jedes Teilchen etwa 1000 Sprünge ausführt. Unter diesen Bedingungen sollten alle Kerne in der Probe zeitweilig keine, oder so geringe statische Quadrupoleffekte erfahren, daß eine vollständige Anregung

der Probe gelingt und kein Intensitätsunterschied im FID zwischen den beiden Proben feststellbar ist (vgl. Ende des Kap. 3.3.5.1.). Im gesamten gemessenen Temperaturbereich war aber das Signal-Rausch-Verhältnis des FID der Probe mit 200 ppm Cd wesentlich schlechter als in der Verdünnung mit 35 ppm. Dieser Befund kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß für den Verlust der Signalintensität ein anderer Cd-Einbau als für die beobachtete Relaxation durch die Cadmium-Diffusion verantwortlich ist.

Der Diffusionsbeitrag zur Spin-Gitter-Relaxationszeit kann - wie in allen bereits diskutierten Fällen - nur durch Cd-Platzwechselfvorgänge im Zwischengitter erzeugt werden, da alle Prozesse unter Mitwirkung von regulären Gitterplätzen mit der für Einflüsse auf Relaxation viel zu langsamen Selbstdiffusion gekoppelt sind. Da die schnelle Zwischengitterdiffusion jedoch nicht für den Intensitätsverlust des NMR-Signals verantwortlich gemacht werden kann (s.o.), liegt der Schluß nahe, daß dieser Effekt durch Cadmiumteilchen auf regulären Gitterplätzen (wahrscheinlich In-Plätzen) entsteht. Die Diffusion von substitutionell gelöstem Cadmium ist sicherlich auch bei Temperaturen unterhalb von 700°C so langsam, daß die beobachtete Signalintensität nicht von der Temperatur abhängt.

Ein solcher Cd-Einbau auf einem Indiumplatz hat wegen der Stellung des Cadmiums im Periodensystem eine Wirkung als Akzeptor zur Folge. Dies stimmt überein mit Schlußfolgerungen von Arseni et al. /67A1/ aus ihren Tracer-Diffusionsergebnissen, die noch weiter unten zu diskutieren

sind. Da aber außer dieser Tracer-Arbeit keine weiteren Daten - insbesondere über das elektronische Verhalten von Cd in InAs - vorliegen, kann aufgrund der hier durchgeführten Messungen zwar auf den Einbau von Cadmium auf einem Gitterplatz geschlossen werden, Informationen über das Störstellenverhalten (als $\text{Cd}_{\text{In}}^{\text{I}}$ + h' oder $\text{Cd}_{\text{In}}^{\text{II}}$ + 2h) können aber leider nicht gewonnen werden.

Die Deutung der T_1 -Ergebnisse soll mit der Diskussion der Messungen an der Probe mit einem Cadmium-Zusatz von 35 ppm begonnen werden, weil - wie sich später zeigen wird - hier die Mechanismen der Diffusion und Relaxation deutlicher zu erkennen sind als in der höher dotierten Probe. Die Temperaturabhängigkeit des Cadmium-Einflusses auf die Relaxationsraten $\Delta(1/T_1)$ aus der Abbildung 7.3.32. kann verhältnismäßig leicht durch die Überlagerung zweier Relaxationsmaxima erklärt werden, wie sie in Abb. 7.3.33. für die Meßreihe bei 10.49 MHz dargestellt ist. Das Tieftemperaturmaximum erreicht hier seine größte Relaxationsrate von etwas mehr als 30 s^{-1} bei ca. 320°C . Der zweite Einfluß auf $\Delta(1/T_1)$ durchläuft ein höheres Maximum mit ungefähr 115 s^{-1} bei 550°C . Beide Maxima unterscheiden sich in Lage und Erscheinung von den bisher untersuchten Einflüssen durch Kupfer oder Silber auf die Relaxation des ^{115}In im Indiumarsenid. Die in dieser Probe gemessenen Abweichungen von den T_1 -Werten der reinen Substanz können daher nicht auf eingeschleppte Verunreinigungen durch Kupfer oder Silber zurückgeführt werden. Die Diffusion des Cadmiums im Zwischengitter des InAs sollte demnach über zwei verschiedene Mechanismen erfolgen, die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten

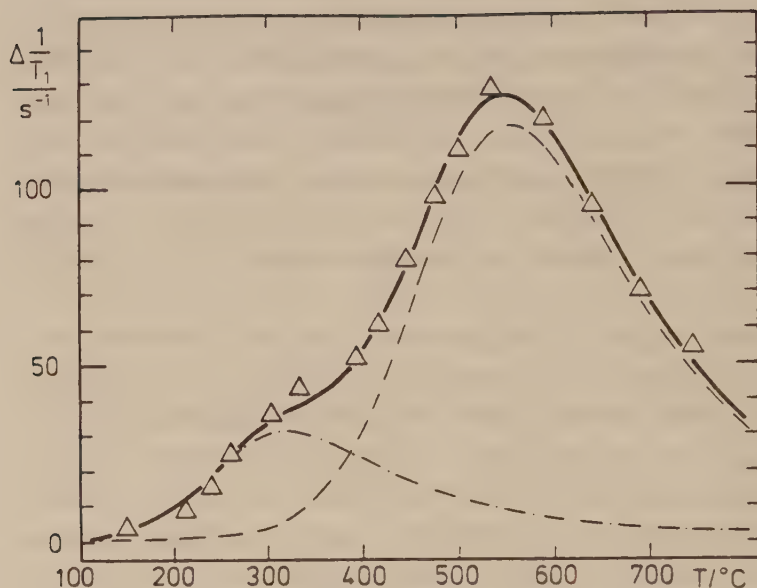


Abb.7.3.33.: Anpassung des temperaturabhängigen Diffusionsbeitrages zur Relaxationsrate von ^{113}In in $\text{InAs} + 35 \text{ ppm Cd}$ bei einer Meßfrequenz von 10.5 MHz (durchgezogene Linie und Meßpunkte) durch die Addition zweier Relaxationsmaxima (Erklärung und Begründung weiter unten im Text).

unterliegen. Über die Konzentrationen dieser Teilchen im Zwischengitter können a priori keine Aussagen erfolgen, da mit einem Gleichgewicht zu dem substitutionell eingebautem Cadmium - und vielleicht auch untereinander im interstitiellen Raum - gerechnet werden muß. Es besteht allerdings die Hoffnung, Aufschlüsse über diese Konzentrationsverhältnisse durch die Betrachtung der Cd-Wirksamkeiten auf die Relaxation zu erhalten.

Im weiteren Verlauf der Diskussion soll gezeigt werden, daß die Ergebnisse aus den T_1 -Experimenten durch eine in sich konsistente Beschreibung der Diffusions- und Relaxationsmechanismen erklärt werden können. Dabei wird zunächst einmal nur angenommen, daß die beiden in Abb. 7.3.33. gezeigten Relaxationsratenmaxima eine Folge von Wechselwirkungen der - durch diffundierende Cd-Teilchen erzeugten - elektrischen Feldgradienten mit den Quadrupolmomenten der ^{115}In -Kerne sind. Bei der Berücksichtigung statischer Quadrupoleffekte - sowohl durch die diffundierenden Cd-Teilchen in unmittelbarer Nähe zum Meßkern als auch durch das substitutionell eingebaute Cadmium - können die ungewöhnlichen Frequenz- und Konzentrationsabhängigkeiten schließlich aufgrund der oben genannten Annahme begründet werden.

Die beobachtete Frequenzabhängigkeit zwischen den Messungen bei 10.5 und 4.85 MHz an der Probe mit 35 ppm Cd trägt zur Aufklärung der Platzwechsel- und Relaxationsmechanismen bei. Der geringe Einfluß von ν_L auf Höhe und Lage des "Tiefemperaturmaximums" erinnert an die Ergebnisse der T_1 -Messungen an ^{115}In in der InAs-Probe mit 25 ppm Kupfer /84T1/. Die dort nur schwach ausgeprägte Frequenzabhängigkeit wurde am Ende des Kapitels 7.3.1.3. durch den im Verhältnis zur Zeeman-Aufspaltung zumindest gleich großen statischen Quadrupoleffekt des interstitiell diffundierenden Cu^+ ($z_{\text{eff}} = 1$) in unmittelbarer Nachbarschaft zum Meßkern gedeutet. Man kann also annehmen, daß sich das Cadmium im Bereich des Tiefemperaturmaximums wie das Kupfer in InAs verhält. Im Bilde des Punktladungsmodells läßt sich dann die Wirksamkeit auf

die Relaxation durch einfach positiv geladene Cadmiumteilchen im Zwischengitter ($z_{eff}(Cd_i)=1$) erklären. Ein solcher Einbau hätte starke statische Quadrupoleffekte an den Indiumkernen im InAs zur Folge, in deren Nachbarschaft sich ein Cadmium-Atom befindet. Je nach Position im Zwischengitter (Abb. 7.3.5.) erhält man dafür Quadrupolkopplungskonstanten von 100 bzw. 120 MHz - genau wie in InAs + Cu. Die Konsequenzen für die Relaxation wurden für exakt diesen Fall schon am Ende des Kapitels 7.3.1.3. diskutiert.

Der für die Deutung des Tieftemperaturmaximums in Erwägung gezogene Diffusionsmechanismus von einfach positiv geladenem Cadmium im Zwischengitter wird durch die Messungen bei 48.5 MHz weiter gestützt. Bei dieser hohen Frequenz ist der statische Quadrupoleffekt an einem ^{113}In -Kern in nächster Nachbarschaft zum diffundierenden Cd_i nur als Störung der Zeeman-Aufspaltung zu sehen. Die Relaxation erfolgt daher überwiegend - genau wie im Pulverspektrum des ^{113}In in InAs mit Cu in Abb. 7.3.10. - über Frequenzen in der Nähe von 50 MHz. Unter diesen Bedingungen erwartet man einen deutlich kleineren Diffusionsbeitrag zur Relaxationsrate als bei 10.5 MHz - im Idealfalle nur noch 20%. Dieses Verhalten wird auch tatsächlich im Experiment (Abb. 7.3.32.) beobachtet.

Die Löslichkeit von Cd^+ im Zwischengitter kann nun mit Hilfe des Punktladungsmodells nach Gleichung (3.68) unter Verwendung des Sternheimer-Faktors für Indium aus Kap. 7.3.1.4. für den Fall $z_{eff}=1$ berechnet werden. Würde alles Cd (35 ppm) interstitiell gelöst sein, so ergäbe

sich eine maximale Relaxationsrate von etwa 2900 s^{-1} für $\nu_L = 10.5 \text{ MHz}$. Im Experiment findet man jedoch nur einen maximalen Einfluß des Cd (im Tieftemperaturmaximum!) von etwas mehr als 30 s^{-1} (auf die Anpassung wird weiter unten genauer eingegangen). Daraus kann geschlossen werden, daß sich bei 300°C nur etwa 1 % der Cd-Gesamtkonzentration, bzw. absolut etwa 0.37 ppm oder $7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, als einfach positiv geladenes Cadmium im Zwischengitter lösen.

Im Bereich des Hochtemperaturmaximums (Abb. 7.3.33.) ist so gut wie keine Abhängigkeit des Cd-Einflusses auf die Relaxationsraten von den Meßfrequenzen 4.85 und 10.5 MHz vorhanden (Abb. 7.3.32.). Bei 48.5 MHz ist bis 420°C kein wesentlicher Anstieg der $\Delta(1/T_1)$ -Werte zu erkennen, der dem Hochtemperaturmaximum zuzuordnen wäre. Das mag ein Hinweis auf eine vorhandene Frequenzabhängigkeit sein; denn bei einer höheren Meßfrequenz wird im allgemeinen auch das Maximum bei höherer Temperatur erwartet und die Relaxationsraten sind geringer. Folgt man der schon oben vorgebrachten Argumentation des Relaxationsverhaltens durch dynamische Quadrupolwechselwirkungen in Anwesenheit statischer Quadrupoleffekte, so kann die fehlende Frequenzabhängigkeit (zwischen 10.5 und 4.85 MHz) des Diffusionsbeitrages dadurch erklärt werden, daß die reine - vom äußeren Magnetfeld unabhängige - Quadrupolaufspaltung wesentlich größer als ν_L ist und die Relaxation nur über die reinen Quadrupolübergänge nach Abb. 7.3.7. erfolgt. Die Cadmium-Teilchen, deren Platzwechsel für das beobachtete Hochtemperaturmaximum verantwortlich sind, müssen also einen noch größeren elektrischen Feldgradienten am

Kernort des ^{115}In erzeugen als die fluktuierenden, einfach positiv geladenen Cadmiumionen im Zwischengitter.

Als ein solcher sehr stark wirksamer Mechanismus bietet sich in Analogie zum Cd^+ die Diffusion von zweifach positiv geladenem Cadmium (Cd^{++}) im Zwischengitter mit $z_{\text{eff}} = 2$ an. Je nach seiner Position (siehe Abb. 7.3.5.) erhält man einen statischen Quadrupoleffekt am nächst benachbarten Indiumkern, der durch Quadrupolkopplungskonstanten von 200 bzw. 240 MHz gekennzeichnet ist. Bei $\nu_e = 240$ MHz betragen die reinen Quadrupolübergänge für ^{115}In 10, 20, 30 und 40 MHz (Abb. 7.3.34.). Man kann unter diesen Umständen davon ausgehen, daß eine Änderung der Larmorfrequenz von 10.5 auf 4.85 MHz kaum Einfluß auf das Relaxationsverhalten hat.

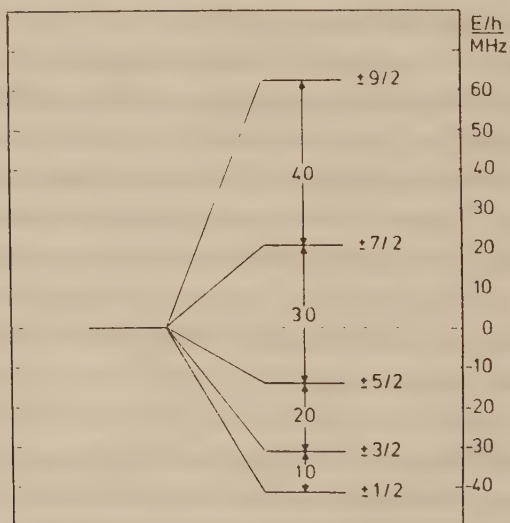


Abb. 7.3.34.: Reine Quadrupolaufspaltung an ^{115}In ($I=9/2$) durch Cd^{++} im Abstand von 262 pm ($\nu_e = 240$ MHz).

Um diese Annahme zu verifizieren und zusätzlich die Temperaturabhängigkeiten der Sprungfrequenzen beider Cd-Spezies im Zwischengitter abzuschätzen, wurden zunächst die Messungen bei 10.5 MHz an der Probe InAs + 120 ppm Cd halbquantitativ simuliert. Das Ergebnis dieser Rechnungen wurde schon in Abb. 7.3.33 vorgestellt.

Zu Beginn der Simulation werden als Anpaßparameter Schätzwerte für die Konzentrationen beider Cadmiumspezies im Zwischengitter und die Temperaturabhängigkeit ihrer Sprungfrequenzen vorgegeben, ausgedrückt durch die Aktivierungsenergie und ν_0 (Arrhenius-Temperaturverlauf vorausgesetzt). Diese Größen werden solange variiert, bis die Summe beider Relaxationsratenverläufe den Meßwerten entspricht. Im Laufe der Simulation wird jedoch die grobe Vereinfachung benutzt, daß Cd_i' (Tieftemperaturmaximum) nur über die ungestörten Zeeman-Frequenzen relaxiert. Die Relaxation durch Cd_i im Bereich des Hochtemperaturmaximums wurde unter Verwendung der reinen Quadrupolfrequenzen aus Abb. 7.3.34. berechnet. Eine gewisse Einschränkung besteht hierbei in der Annahme, daß die Frequenzen für die Übergänge $\Delta m = \pm 2$ doppelt so hoch sind wie die für $\Delta m = \pm 1$.

Diese Vereinfachungen führen im allgemeinen weniger zu Fehlern in der Temperaturabhängigkeit der Relaxation, da die verwendeten BPP-Spektraldichten (3.66) - die sich aber kaum von denen nach Torrey unterscheiden - für solche Abweichungen nicht sehr empfindlich sind. Allerdings wird die Höhe der Relaxationsraten am Maximum nicht korrekt wiedergegeben. Dieser Fehler wird jedoch im Verlaufe

der Simulation auf die Ausgabe der Konzentrationsparameter (wirksame Fremdteilchen-Konzentrationen) übertragen. Da der Sinn dieser Simulation schließlich in erster Linie der Unterstützung des oben beschriebenen ungewöhnlichen Diffusions- und Relaxationsmechanismus sowie der Abschätzung der Cd-Sprungfrequenzen dient, werden Unsicherheiten (bis etwa Faktor 2.5) bei der Bestimmung der Absolutkonzentrationen im Zwischengitter hingenommen.

Aus den Rechnungen erhält man die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen des $Cd_i^\bullet$ (Tieftemperaturmaximum), gültig in einem Bereich von 200 bis etwa 500°C:

$$v(Cd_i^\bullet) = 1.8 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-0.38 \text{ eV}/kT) \quad s^{-1}$$

Die Konzentration dieser Cd-Fremdteilchen im Zwischengitter ist nach den Rechnungen sicherlich kleiner als 0.37 ppm (s. o.). Höher ist die $Cd_i^{\bullet\bullet}$ -Konzentration von ungefähr 2.4 ppm. Im Temperaturbereich zwischen 350 und 750°C lassen sich die Sprungfrequenzen durch die Beziehung,

$$v(Cd_i^{\bullet\bullet}) = 3.3 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-0.72 \text{ eV}/kT) \quad s^{-1}.$$

beschreiben. Diese Temperaturabhängigkeiten der Sprungfrequenzen enthält die Abb. 7.3.35. Zusätzlich eingetragen sind die Ergebnisse der Tracer-Diffusionsuntersuchungen von Arseni et al. /67A1/ für die (nach Auskunft der Autoren) substitutionelle Cd-Diffusion, umgerechnet auf Sprungfrequenzen unter Verwendung einer Sprungweite, die der Gitterkonstanten a entspricht.

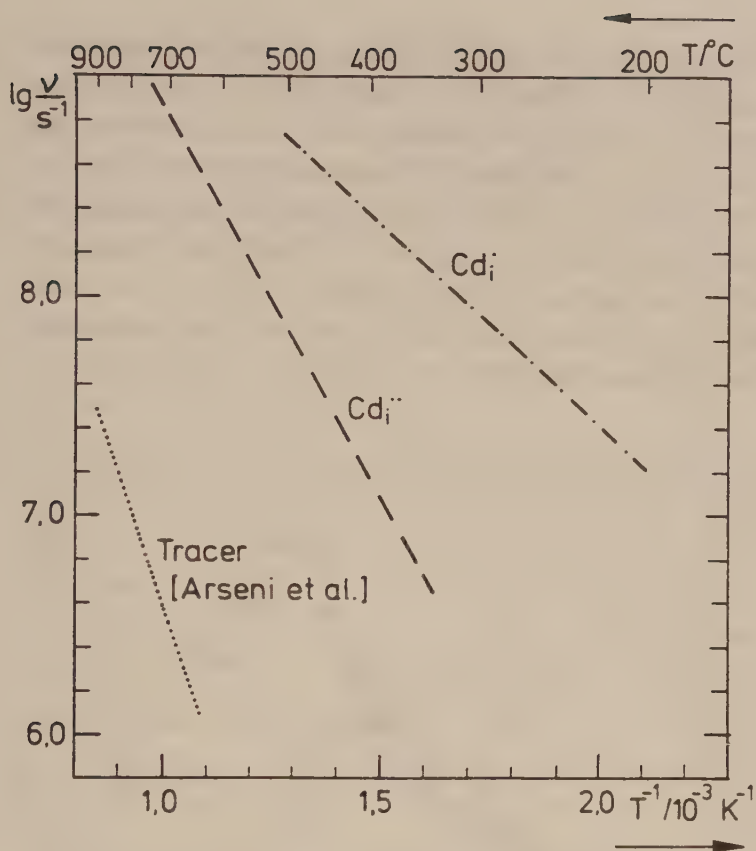


Abb. 7.3.35.: Sprungfrequenzen des Cadmiums in Indiumarsenid:
 Ergebnisse der Simulation im Vergleich zu den Tracer-Diffusions-
 daten von Arseni et al. /67A1/, umgerechnet auf Sprungfrequenzen
 mit $l = a_0$ (a_0 : Gitterkonstante = 605.8 pm).

Mit diesen Daten wurde nun das Relaxationsverhalten der Meßreihen mit einer Anregungsfrequenz von 4.85 MHz simuliert. Dabei zeigte sich, daß nun auch für das Tieftemperaturmaximum der Einfluß statischer Quadrupolwechselwirkungen sehr groß wird: Statt mit 4.85 MHz gelang eine

sinnvolle Anpassung nur mit einer größeren Relaxationsfrequenz. Dies stimmt mit Beobachtungen der Frequenzabhängigkeit zwischen den Messungen bei 4.85 und 10.5 MHz an InAs + 25 ppm Cu überein. Abgesehen von der notwendigen Korrektur der Relaxationsfrequenz im Tieftemperaturmaximum ergibt sich aus der Abb. 7.3.36. eine recht gute Übereinstimmung zwischen den aus der Simulation der Messungen bei 10.5 MHz erhaltenen Daten und den gemessenen Relaxationsraten für $\nu_L = 4.85$ MHz.

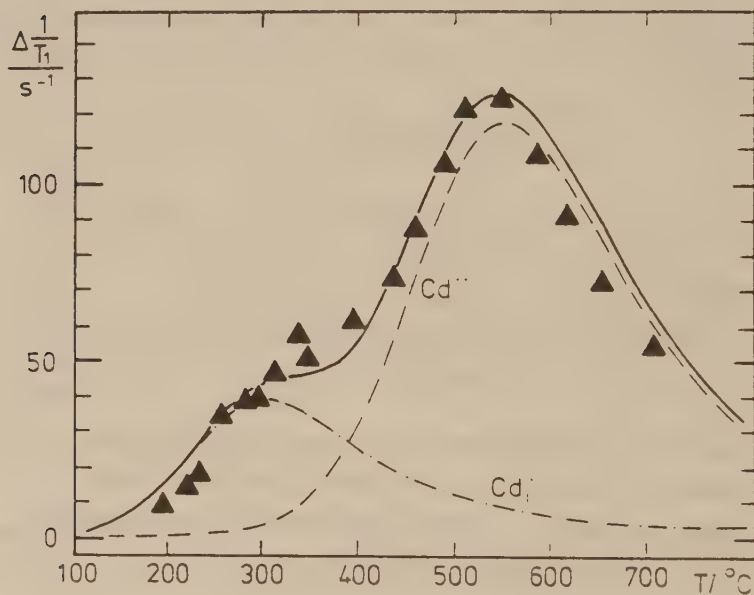


Abb. 7.3.36.: Simulation der Messungen bei 4.85 MHz an ^{115}In in InAs 35 ppm Cd mit Hilfe der Daten aus Abb. 7.3.33. im Vergleich zu den Meßpunkten.

Betrachtet man nun den Diffusionsbeitrag zur Relaxation in der Probe mit 200 ppm Cd-Zusatz (Abb. 7.3.30.), so beobachtet man wiederum eine Temperaturabhängigkeit, die sich aus der Summe zweier unterschiedlicher Platzwechselmechanismen zusammensetzt. Die Simulation der Messung bei 10.5 MHz mit denselben Daten für die Temperaturabhängigkeit beider Diffusionsmechanismen (Cd_i' und Cd_i'') wie in der Probe mit 35 ppm Cd - allerdings mit anderen angepaßten Cd-Konzentrationen im Zwischengitter - zeigt die Abbildung 7.3.37..

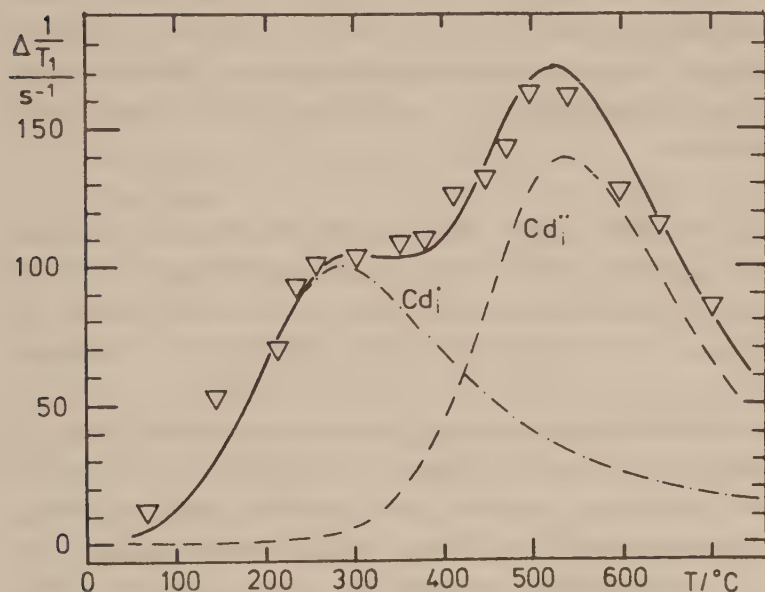


Abb.7.3.37.: Simulation der Messungen bei 10.5 MHz an ^{113}In in $\text{InAs} + 200 \text{ ppm Cd}$ mit Hilfe der Daten aus der Probe mit 35 ppm Cd-Zusatz. Die Anpassung gelang mit einer Cd_i' -Konzentration von 1.2 ppm und 2.9 ppm für Cd_i'' .

Die recht gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen kann als weiteres Indiz dafür gewertet werden, daß tatsächlich neben der Diffusion einfach positiv geladenem Cadmiums im Zwischengitter dort auch noch Platzwechselvorgänge unter der Beteiligung von zweifach geladenem Cd stattfinden.

Nicht erfüllt wird aber die üblicherweise erwartete Konzentrationsabhängigkeit. Sie entspricht nicht dem Verhältnis der zugesetzten Cd-Konzentrationen. Während für die Messungen bei 10.5 MHz an InAs + 200 ppm Cd das Tieftemperaturmaximum etwa dreimal so hoch ist wie an der Probe mit der achtmal niedrigen Dotierung, ist eine Konzentrationsabhängigkeit des Hochtemperaturmaximums kaum vorhanden.

Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Phänomens besteht in der Annahme, daß der Einbau des Cadmiums im InAs über einen ähnlichen Mechanismus erfolgt wie der des Goldes in Silizium /81G1,83S1,84F1/: Mit zunehmender Au-Konzentration wird erst das Zwischengitter "gefüllt". Erst wenn die Löslichkeitsgrenze dort überschritten wird, kommt es zum substitutionellen Einbau. Gegen diesen Mechanismus im System InAs+Cd spricht, daß überhaupt eine Konzentrationsabhängigkeit im T₁-Experiment beobachtet wird; denn die Intensitätsmessungen der Linienbreite weisen schon für die Probe mit 35 ppm Cd auf substitutionell eingebautes Cadmium hin. Innerhalb des Zwischengitters könnte jedoch ein analoger Mechanismus realisiert sein, da nur das Tieftemperaturmaximum eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Es könnte aber auch ein Ver-

teilungsgleichgewicht zwischen den auf regulären Gitterplätzen gelösten Cadmiumteilchen und den interstitiellen Cd-Atomen in der Probe vorliegen. Durch die unterschiedlichen Konzentrationsabhängigkeiten beider Platzwechselmechanismen im Zwischengitter kann dies nicht ausgeschlossen werden.

Die plötzlich auftauchende Frequenzabhängigkeit der Relaxationsraten im Bereich des Hochtemperaturmaximums in der Probe mit 200 ppm Cd-Zusatz hängt wohl mit den Intensitätsverlusten des Breitliniensignals zusammen. Wie schon oben ausgeführt wurde, kommt es mit zunehmender Konzentration an substitutionell gelöstem Cadmium zu Intensitätsverlusten, da nur noch der Zentralübergang mit der eingestrahlten Hochfrequenz ($m = -1/2 \leftrightarrow m = +1/2$) angeregt werden kann. Dieser Übergang ist bei reiner Quadrupolaufspaltung in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes entartet. Im Magnetfeld wird diese Entartung aufgehoben, und die Frequenz für diesen Übergang entspricht der Larmorfrequenz.

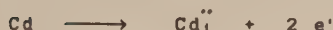
An einem solchen Kern in der Nachbarschaft eines substitutionell fest eingebauten Cadmiums kann die Relaxation durch bewegliche Zwischengitterteilchen nur über den einzig angeregten Übergang, den Zentralübergang, erfolgen. Die anderen, evtl. durch den Feldgradienten des diffundierenden Fremdteilchens weiter verschobenen Energieniveaus, sind im Gegensatz zum vollständig angeregten Kern nicht mehr in der Lage, Beiträge zur Relaxation über diese Frequenzen zu leisten. Als Folge davon steigt mit zunehmendem Verlust der Signalintensität der Anteil

an Relaxationsprozessen, die nur über die Larmorfrequenz ablaufen können. Dies führt trotz der oben beschriebenen, durch die fluktuierenden Cadmiumteilchen im Zwischengitter erzeugten, starken statischen Quadrupoleffekte zu einer zunehmenden Frequenzabhängigkeit des Relaxationsmaximums. Diese Beobachtung ist also ein weiteres Indiz für die Richtigkeit des - zunächst nur aufgrund der gering ausgeprägten Frequenzabhängigkeiten an der Probe mit 35 ppm Cadmium - angenommenen Diffusions- und Relaxationsmechanismus'.

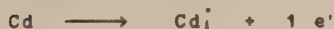
Der Einbau und die Diffusion von nur teilweise ionisiertem oder neutralem Cadmium - in der Weise wie Ag in InAs oder Cu in InP - wäre nicht mit so starken statischen Quadrupoleffekten verbunden und kann daher sicher ausgeschlossen werden. Die Möglichkeit, daß die Relaxation gar nicht über dynamische Quadrupolwechselwirkungen abläuft, sondern durch chemische Verschiebung erfolgt, läßt sich aufgrund der beobachteten Frequenzabhängigkeit der Messung bei 48.5 MHz verwerfen. Dieser Mechanismus sollte zu einer Erhöhung der Relaxationsraten mit steigender Frequenz führen. Das Gegenteil ist der Fall.

In Anbetracht der komplizierten Frequenzabhängigkeit sind die aus der Simulation an der höher dotierten Probe erhaltenen Zwischengitterkonzentrationen mit großer Vorsicht zu sehen. Gewiß ist jedoch eine Konzentrationserhöhung an einfach positiv geladenem, interstitiellen Cadmium mit zunehmendem Gesamtgehalt an Cadmium in der Probe. Eine solche Abhängigkeit scheint für das Cd_i^{++} nicht zu existieren.

Die hier durchgeführten Diffusionsuntersuchungen mit der Diskussion der Quadrupolwirksamkeit der Relaxation führen zu Aussagen über einen - zumindest bisher - ungewöhnlichen Einbau des Cadmiums in dem III-V-Halbleiter InAs. Die im Gegensatz zu $\text{Cd}_i^\cdot$ und substitutionellem Cd wohl nicht vorhandene Konzentrationsabhängigkeit des $\text{Cd}_i^{\cdot\cdot}$ -Einflusses auf die Relaxationsraten erlaubt den Schluß, daß bei niedrigen Cd-Gesamtkonzentrationen das Cadmium zunächst als Doppeldonor fungiert:



Die Löslichkeit des so eingebauten Cadmiums beträgt etwa 2.4 ppm (bzw. $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$) bei 500°C. Wird diese Konzentration überschritten, so sollte in Analogie zu den Systemen Si + Au (s.o.) oder GaAs + Cu /64H1, 67B1/ weiteres Cd als Einfach-Donor wirken und im Zwischengitter gelöst werden.



Zusätzlich erfolgt aber auch ein substitutioneller Einbau mit Akzeptorwirkung (s.o.).

Die gleichzeitige Anwesenheit von Donoren im Zwischengitter und Akzeptoren auf regulären Gitterplätzen ohne Rekombination /77H1/ ist bekannt für eine ganze Reihe von Halbleiter-Systemen. Als Beispiele sollen der Cu-Einbau in GaAs und GaSb /64F1/ oder der zur Aufklärung der Selbstdiffusion des Siliziums herangezogene Mechanismus der Gold-Diffusion in diesem Material /83S2/ angeführt

werden. Die dort herrschenden Konzentrationsverhältnisse zwischen substitutionell und interstitiell gelösten Fremtteilchen entsprechen den Resultaten dieser Arbeit.

Weiter gesichert werden könnten diese neuen Erkenntnisse über die Diffusion von Cadmium in Indiumarsenid durch Messungen der Ladungsträger-Konzentrationen (Hall-Messungen) in InAs-Einkristallen mit unterschiedlichen Cd-Dotierungen. Solche Untersuchungen liegen jedoch bisher nicht vor.

Die einzige Arbeit, die sich bisher mit dem System InAs + Cd beschäftigte, ist die Messung der Tracer-Diffusionskoeffizienten durch Arseni et al. /67A1/. Wie die Abb. 7.3.35. zeigt, finden diese Autoren eine im Vergleich zu den Ergebnissen der NMR-Experimente um mindestens zwei Größenordnungen langsamere Cd-Diffusion. Allerdings ist der Tracer-Diffusionskoeffizient um mehr als fünf Zehnerpotenzen größer als die für die Selbstdiffusion von Arsen und Indium in InAs (Tab. 2.2.). Die von Arseni et al. gefundene Diffusion ist also zu schnell, um durch einen rein substitutionellen Mechanismus erklärt zu werden, anderseits aber zu langsam für die reine Zwischengitter-Diffusion. Dieses Verhalten kann gedeutet werden, wenn man im Verlauf der Tracer-Experimentes (keine homogene Cd-Verteilung in der Probe) einen schnellen Austausch zwischen den substitutionell und interstitiell eingebauten Cadmium-Teilchen annimmt wie im Falle des mit Kupfer dotierten Lithiumbromids (82S1) oder bei GaP und GaAs mit Kupfer /78S2, 64H1/ (vgl. Kap. 7.2.1.). Unter diesen Bedingungen findet der Cadmium-Transport überwiegend im

Zwischengitter statt (durch die NMR-Untersuchungen in dieser Arbeit nachgewiesen). Diese schnelle Diffusion wird durch den substitutionellen Einbau des Cadmiums entweder aufgrund eines Verteilungsgleichgewichtes in der Probe oder durch "Trapping" auf vorhandenen Leerstellen "gebremst". Neuere Simulationen der Diffusion unter solchen Voraussetzungen (für Cu in KBr) /87W1/ ergeben Konzentrationsprofile, die mit denen von Arseni et al. gezeigt im Einklang stehen. Die von dieser Arbeitsgruppe angegebenen Diffusionskoeffizienten sind demnach Mischwerte.

7.3.5. Die Relaxation in Galliumphosphid nach der Dotierung mit Silber

Die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit in GaP mit Silberzusätzen wurden zunächst an einer nach Kap. 5.3. hergestellten Probe mit einer Einwaagekonzentration von 1070 ppm Ag durchgeführt. Nachdem die Untersuchungen an dieser Substanz beendet waren, wurde sie um den Faktor 1.4 auf eine Konzentration von 764 ppm Ag verdünnt. Eine AAS-Analyse dieser Probe nach Abschluß aller Meßreihen ergab jedoch nur einen Silbergehalt von 250 ppm. Die etwas höher dotierte Probe enthält demnach auch nur 350 ppm Ag. Im weiteren Verlauf des Textes beziehen sich die Konzentrationsangaben auf die analytisch nachgewiesenen Stoffmengenanteile des Silbers im Galliumphosphid. Der Unterschied zwischen der Einwaage und dem tatsächlichen Silbergehalt wird erst im Abschnitt 7.5.2. diskutiert.

7.3.5.1. Messungen und Ergebnisse

An der Probe mit 350ppm Ag wurden T_1 -Messungen des ^{71}Ga in Magnetfeldern von 1.15 und 0.38 Tesla durchgeführt. Im höheren Magnetfeld waren Messungen bei 15 MHz zwischen Raumtemperatur und 800°C möglich, bei der tieferen Frequenz von 5 MHz erlaubte das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis nur Untersuchungen bis etwa 350°C. Alle diese Messungen ließen sich mit einem Zeitgesetz 1.Ordnung für die Relaxation beschreiben.

Die Ergebnisse dieser Messungen findet man in Abbildung 7.3.38.. Deutlich sind Abweichungen von der Relaxation der reinen Probe im Temperaturbereich zwischen 100 und 400°C zu erkennen. Sie durchlaufen für beide Frequenzen Maxima. In der Meßreihe bei 5 MHz liegt das gemessene Relaxationsratenmaximum bei etwa 250°C und hat eine Höhe von ungefähr 5 s^{-1} , während das wesentlich kleinere Maximum der gemessenen Relaxationsraten bei 15 MHz etwas zu höheren Temperaturen verschoben ist.

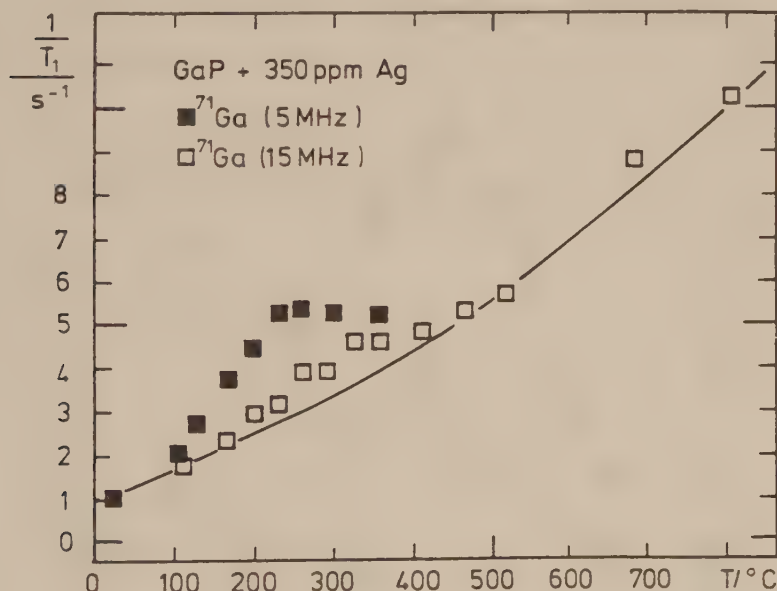


Abb. 7.3.38.: Gemessene Relaxationsraten des ^{71}Ga in Galliumphosphid mit 350 ppm Silber bei 5.0 und 15 MHz.

Da der Gitterschwingungsanteil an den gemessenen Relaxationsraten zwischen 100 und 400°C ziemlich hoch ist, erhält man nach Abzug der Relaxationsraten für die reine

Probe einen mit verhältnismäßig großen Unsicherheiten behafteten Diffusionsbeitrag zur Relaxation (Abb. 7.3.39.). Für beide Frequenzen durchläuft $\Delta(1/T_1)$ wiederum Maxima. Ihre Höhen von ungefähr 2.5 s^{-1} bei 5 MHz und 0.85 s^{-1} bei 15 MHz entsprechen ziemlich genau dem reziproken Verhältnis der Meßfrequenzen. Auch die Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen im stärkeren Magnetfeld paßt zu der erwarteten Frequenzabhängigkeit.

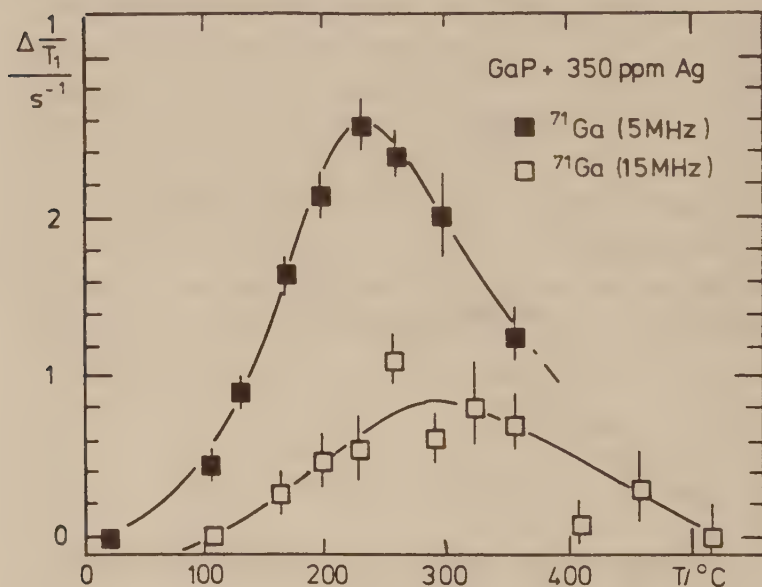


Abb. 7.3.39. Diffusionsbeitrag zur Relaxation des ^{71}Ga in Galliumphosphid mit 350 ppm Silber bei 5 und 15 MHz.

In der GaP-Probe mit einem nachgewiesenen Silbergehalt von 250 ppm wurden nur Messungen bei 5 MHz durchgeführt,

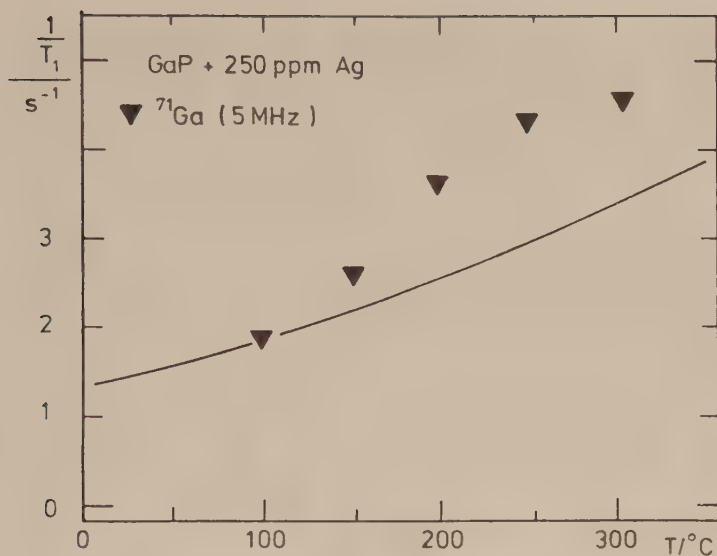


Abb.7.3.40.: Gemessene Relaxationsraten an ^{71}Ga in GaP + 250 ppm Ag

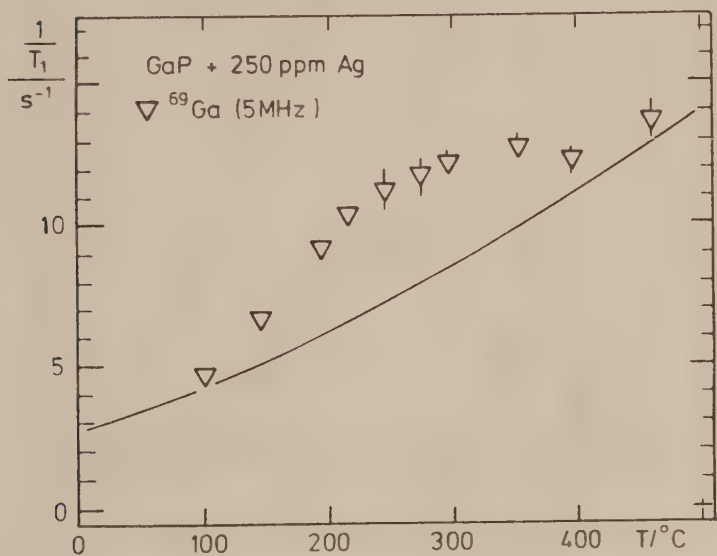


Abb.7.3.41.: Gemessene Relaxationsraten an ^{69}Ga in GaP + 250 ppm Ag

allerdings an beiden vorhandenen Galliumisotopen. Die Ergebnisse zeigen die Abbildungen 7.3.40. für ^{71}Ga bis 300°C und 7.3.41. für ^{69}Ga , an dem wegen des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses Messungen bis fast 500°C möglich waren. Außerdem sind die Relaxationsraten der reinen Substanz eingezeichnet. An beiden Kernen findet man Abweichungen von dem Relaxationsverlauf durch Gitterschwingungen - ähnlich wie bei der höher dotierten Probe.

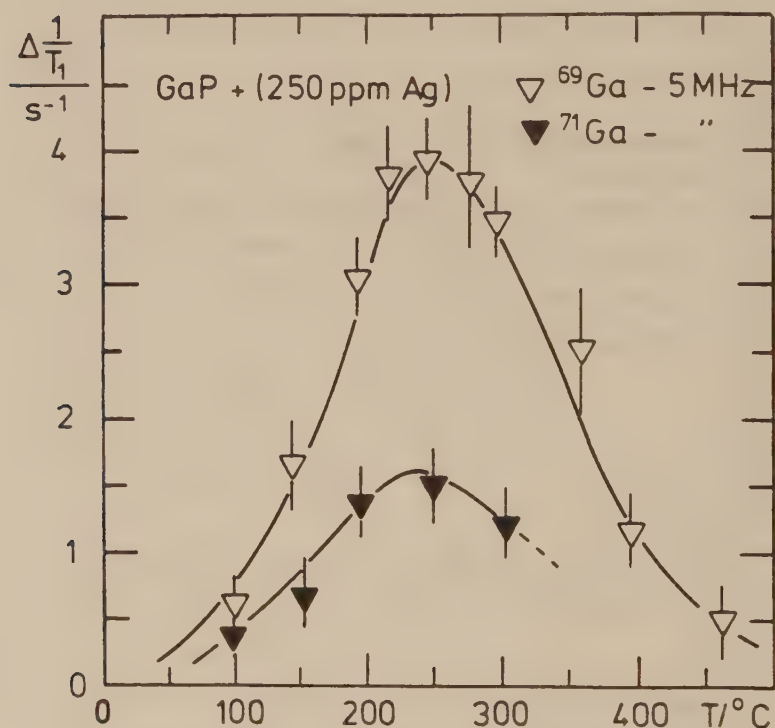


Abb. 7.3.42.: Diffusionsbeitrag zur Relaxation der Kerne ^{69}Ga und ^{71}Ga in GaP + 250 ppm Ag (Meßfrequenz 5 MHz).

Auf Messungen bei höheren Frequenzen wurde verzichtet, weil der zusätzliche Diffusionsbeitrag zur Relaxation klein im Verhältnis zu den Reinprobendaten wäre und man daher mit Unsicherheiten von gleicher Größe wie die $\Delta(1/T_1)$ -Werte rechnen müßte.

Die Diffusionsbeiträge zur Relaxation beider Kerne wurden wieder durch Abzug der Reinprobendaten erhalten und sind im Bild 7.3.42. dargestellt. In beiden Meßreihen durchlaufen die so erhaltenen Relaxationsraten Maxima bei 240°C. Bei dieser Temperatur betragen die $\Delta(1/T_1)$ -Werte etwa 4 s^{-1} für die Messungen ^{69}Ga und 1.6 s^{-1} an ^{71}Ga .

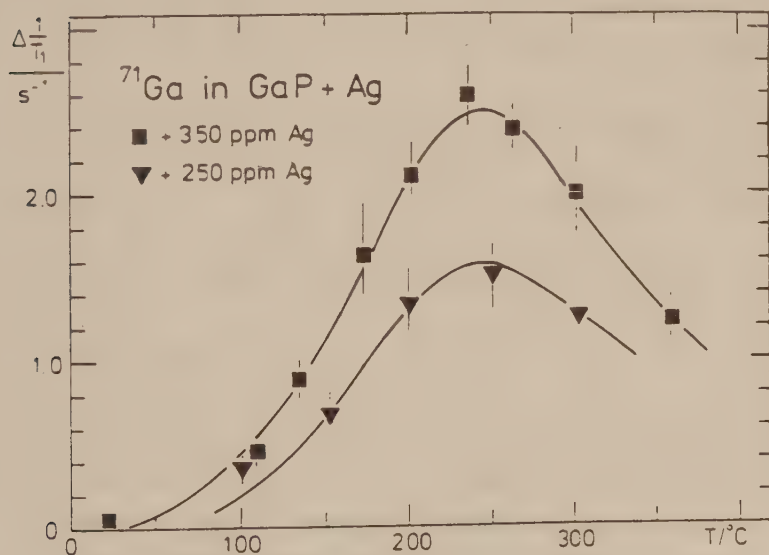


Abb.7.3.43.: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsbeitrages zur Relaxation an ^{71}Ga , gemessen bei 5 MHz an den Proben mit Silberzusätzen von 250 und 350 ppm.

Die Abhängigkeit der Relaxationsraten von der zugesetzten Menge an Silber wurde durch Vergleich der Messungen an ^{71}Ga bei 5 MHz an beiden Proben überprüft (Abb. 7.3.43.). Dem Verhältnis der Silbereinwaagen von 1/1.4 entspricht auch ungefähr das Verhältnis der maximalen $\Delta(1/T_1)$ -Werte von 1.6 zu 2.5 s^{-1} , also etwa 1/1.5. Die niedriger dotierte Probe wurde - wie schon oben erwähnt - mit Hilfe der AAS analysiert (Kap. 5.4.). Dabei ergab sich eine Diskrepanz zwischen der Einwaagekonzentration von 764 ppm und dem gefundenen Silbergehalt von 250 ppm. Mit diesem Ergebnis kann über die erhaltene Konzentrationsabhängigkeit der Relaxation der Stoffmengenanteil an Silber in der höher dotierten Probe mit 350-400 ppm - ebenfalls im Gegensatz zur Einwaage von 1070 ppm - bestimmt werden.

Um die beobachtete Frequenzabhängigkeit auch noch durch Messungen an ^{71}Ga bei 67.5 MHz im Kryomagnet zu untersuchen, wurde eine neue Probe mit einer Silber-Einwaage von 0.98 % hergestellt. Im Gegensatz zur ersten Probe, die 25 Tage lang bei 880°C getempert wurde, betrug hier die Temperzeit 30 Tage und erfolgte bei 1000°C . Die Abbildung 7.3.44. zeigt, daß in dieser Probe die Relaxationsraten selbst bei 5 MHz nur sehr wenig von den Daten der reinen Substanz abweichen, obwohl die Einwaagekonzentration zehnmal so hoch ist. Auch in später hergestellten Proben, bei deren Präparation genau wie bei der Herstellung der Dotierung mit 350ppm Ag (Analysenwert) verfahren wurde, konnte kein zusätzlicher Einfluß auf die Relaxation festgestellt werden. Schließlich wurden einige GaP-Stücke für eine Minute in eine Silberschmelze getaucht und dann getempert. Aber auch hier ließen sich die oben

vorgestellten Meßergebnisse nicht reproduzieren. Mit Ausnahme der letztgenannten Probe wurden alle Substanzen auf ihren Silbergehalt hin analysiert. Dabei zeigten sich zwar zum Teil erhebliche Abweichungen von den Einwaagekonzentrationen (614 ppm statt 0.98 % Ag, 850 ppm anstatt der erwarteten 4500 ppm und 230 ppm anstelle von 2500 ppm), jedoch sind die gefundenen Silberkonzentrationen von vergleichbarer Größe wie in den Proben mit einem deutlichen Einfluß auf die Relaxation.

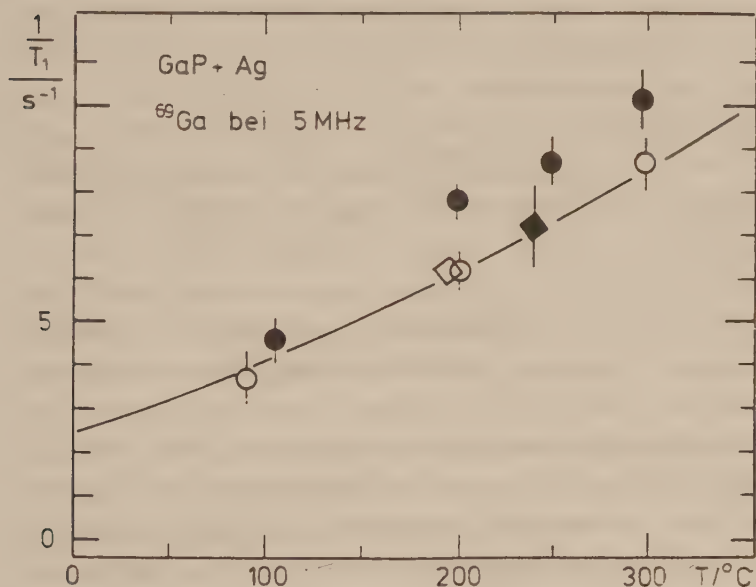


Abb. 7.3.44.: Gemessene Relaxationsraten an ⁶⁹Ga bei 5 MHz an Proben mit unterschiedlichen Silberzusätzen:

- GaP + 9800 ppm Ag Einwaage (Analyse: 614 ppm Ag)
- GaP + 4500 ppm Ag (852 ppm)
- ◆ GaP + 2500 ppm Ag (230 ppm)
- ◇ GaP (getaucht in eine Silberschmelze, keine Analyse)

Daß in den neu präparierten Proben keine Relaxationsmaxima mehr gefunden wurden, kann zwei Ursachen haben. Zum einen könnte der zunächst beobachtete Effekt gar nicht durch Platzwechselfvorgänge der Silberteilchen im GaP sondern durch eingeschleppte Fremdatome erzeugt werden. Zum anderen wäre es möglich, daß sich in den später hergestellten Proben das Silber nicht im Halbleiter gelöst hat sondern nur auf der Oberfläche einiger weniger Kristallite abgeschieden wurde.

Zur Klärung dieser beiden Fragen wurden die Proben mit einem nachgewiesenen Silberzusatz von 250ppm (die einen Effekt auf die Relaxation zeigte) und mit der Ag-Einwaagekonzentration von 0.98 % in einem Rasterelektronenmikroskop untersucht, das über eine zusätzliche Einrichtung zur Elementaranalyse (energiedispersive Röntgenmikroanalyse)^{*1)}. Mit diesem Verfahren ist eine ortsauflösende Analyse bis zu Eindringtiefen von etwa 1µm in das Material möglich. Verlässliche, quantitative Elementbestimmungen verlangen allerdings eine Vorbehandlung der Oberflächen und eine bestimmte Winkелеinstellung zur Mikrosonde. Diese Bedingungen können jedoch bei Pulverproben meistens nur schlecht erfüllt werden. In den Fällen aber, in denen die Konzentrationen der Hauptbestandteile Gallium und Phosphor korrekt (mit gleichen Anteilen) angegeben werden, kann man allerdings von regulären Bedingungen im Verlaufe der Analyse ausgehen.

^{*1)}Diese Untersuchungen führte freundlicherweise Herr. Dr. Daub am Institut für Experimentalphysik der Ruhr-Universität Bochum aus.

Die Elementaranalysen wurden an zahlreichen Kristalliten in beiden Proben durchgeführt. Typische Spektren beider Substanzen zeigt die Abb. 7.3.45. Die K-Linien der Hauptbestandteile Phosphor und Gallium heben sich deutlich aus dem Untergrund (Bremspektrum) heraus, außerdem ist noch eine L-Linie (Gallium) zu erkennen. Daneben findet man in beiden Proben Selen in einer Konzentration von ungefähr

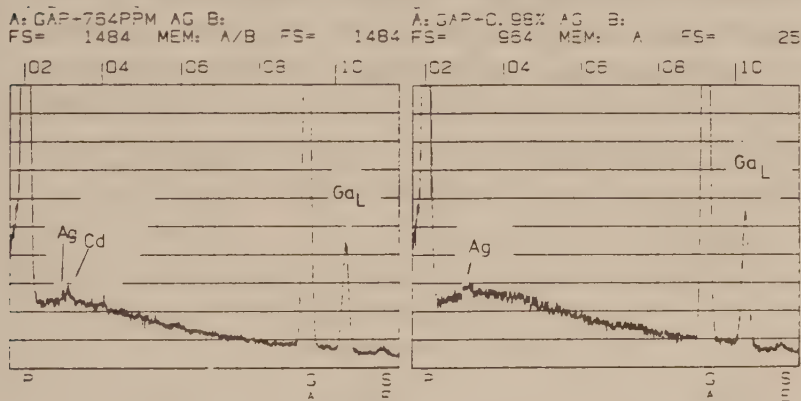


Abb. 7.3.45.: Röntgenspektrum der GaP-Proben mit Silber-Einwaage-Konzentrationen von 764 ppm und 0.98 %

einem Molprozent. Dies widerspricht den Angaben des Herstellers, eine undotierte Probe geliefert zu haben. Nach Abzug eines gerechneten Spektrums (Berücksichtigung des Bremspektrums und der oben beschriebenen Linien) können weitere Elemente identifiziert werden (in der Abb. 7.3.45) nur schlecht zu erkennen). In allen untersuchten Kristalliten beider Proben findet man Hinweise auf die Anwesenheit von Silber. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen der AAS und spricht für eine homogene Verteilung dieses Zusatzes in dem GaP-Pulver.

Bei der Probe mit einer Einwaage-Konzentration von 764 ppm Ag (AAS-Analyse: 250 ppm) kann die Verunreinigung mit etwas Cadmium nicht ausgeschlossen werden. Ein solcher Hinweis liegt für die Probe mit 0.98 % Silber (AAS: 614 ppm), in der sich kein Einfluß diffundierender Fremdteilchen auf die Relaxation zeigte, nicht vor. Aus diesem Grund wurde eine weitere Probe mit einem Cadmium-Zusatz von 1700 ppm hergestellt und an ^{69}Ga mit einer Frequenz von 5 MHz bei 240°C, im Bereich des maximalen Einflusses auf die Relaxation, gemessen (nicht abgebildet). Aber auch bei dieser Probe traten keine Abweichungen vom Relaxationsverhalten der reinen Substanz auf.

7.3.5.2. Diskussion

Die Diskussion der T_1 -Messungen an Galliumphosphid nach dem Zusatz von Silber zerfällt in zwei Teile. Zunächst sollen die Abweichungen von dem Relaxationsverhalten der reinen Probe (Abb. 7.3.38. bis 7.3.42.) in der üblichen Weise als Folge der Diffusion von Fremdteilchen betrachtet werden, so daß eine Bestimmung der mittleren Sprungfrequenzen dieser Gitterfehler vorgenommen werden kann. Erst danach wird die Frage erörtert, um welche Fremdteilchen es sich überhaupt handeln kann.

Das Auftreten eines einfach exponentiellen Zeitgesetzes für die Relaxation ist wahrscheinlich - wie in allen Fällen zuvor - Folge der Existenz einer Spintemperatur.

Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist mit etwa 10^{-4} s im gesamten gemessenen Temperaturbereich sehr viel kürzer als T_1 mit minimal $8 \cdot 10^{-2}$ s.

Für die weitere Auswertung der Messungen soll davon ausgegangen werden, daß es sich bei der beobachteten Relaxation um einen Mechanismus über dynamische Quadrupolwechselwirkungen handelt. Diese Annahme wird im wesentlichen durch drei voneinander unabhängige Befunde gestützt:

- Die gemessene Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsbeitrages zur Relaxation (Abb. 7.3.43.) zeigt einen linearen Anstieg der maximalen Relaxationsraten mit zunehmendem Fremdteilchen-Gehalt (in diesem Fall entsprechend der Verdünnungsreihe).
- Mit zunehmender Meßfrequenz wird das Relaxationsratenmaximum auch zu höheren Temperaturen verschoben. Die maximale Relaxationsrate verhält sich umgekehrt proportional zur Larmorfrequenz (Abb. 7.3.39.).
- Der Diffusionsbeitrag zur Relaxation hängt nach (3.68) vom Quadrat des Kernquadrupolmomentes ab. Die gemessenen Relaxationsraten der beiden Galliumisotope ^{69}Ga ($Q=0.168 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$) und ^{71}Ga ($Q=0.106 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$) verhalten sich mit 4.0 s^{-1} zu 1.6 s^{-1} (Abb. 7.3.42.), also $1/2.50$, wie das quadratische Verhältnis der Quadrupolmomente ($1/2.51$).

Da die Selbstdiffusion (Tab. 2.2.) im Galliumphosphid so langsam ist, daß ihr Einfluß auf die T_1 -Messungen im

starken Magnetfeld auszuschließen ist, können die beobachteten Relaxationsratenmaxima nur durch Platzwechselvorgänge der Fremdteilchen im Zwischengitter hervorgerufen werden. Daher wurden die normierten, temperaturabhängigen $\Delta(1/T_1)$ -Werte aus den Abbildungen 7.3.39. und

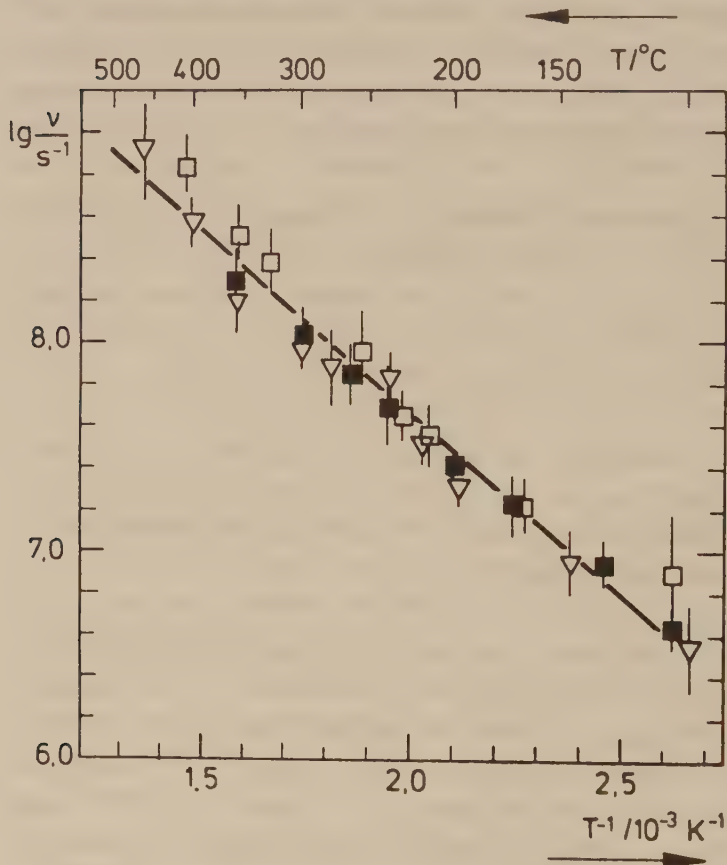


Abb. 7.3.46.: Sprungfrequenzen der Fremdteilchen im Zwischengitter des GaP nach Zusatz von Silber:

GaP + 350 ppm Ag: $\square$ ^{71}Ga , 15 MHz; $\blacksquare$ ^{71}Ga , 5 MHz;

GaP + 250 ppm Ag: $\triangle$ ^{69}Ga , 5 MHz.

7.3.40. - wie in allen Fällen zuvor - mit einer Spektraldichte nach Torrey /54T1/ für Sprünge zwischen benachbarten, gleichwertigen Zwischengitterplätzen angepaßt. Die auf diese Weise erhaltenen Sprungfrequenzen zeigt die Abb. 7.3.46. in Arrhenius-Darstellung. Man erkennt, daß sich die Ergebnisse aus unterschiedlichen Meßreihen im Rahmen der Fehlergrenzen nicht unterscheiden. Alle Werte lassen sich durch eine Gerade interpolieren. Für die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen zwischen 100 und 500°C gilt:

$$v_s = 6.9 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-(0.34 \pm 0.04) \text{ eV}/kT) \text{ s}^{-1}$$

Die gefundene niedrige Aktivierungsenergie für die Sprünge der Fremdteilchen unterstreicht, daß es sich bei dem untersuchten Platzwechsel um eine Diffusion im Zwischengitter handelt.

Zu beantworten bleibt allerdings noch die Frage, welche Fremdteilchen der oben diskutierten schnellen Diffusion im Galliumphosphid unterliegen. Außer an GaP mit Silber-Zusätzen wurden noch Messungen an Proben durchgeführt, die mit Gold (Kap. 7.1.1.), Kupfer (Kap. 7.2.1.) und Cadmium (s. Ende Kap. 7.3.5.1.) dotiert waren. In all diesen Fällen zeigten sich bei Temperaturen unterhalb von 800°C keinerlei Abweichungen von dem Relaxationsverhalten der reinen Substanz. Diese - in anderen III-V-Halbleitern sehr schnell diffundierenden Fremdteilchen (Kap. 7.3.1. bis 7.3.4.) - scheiden also als Erklärung für die hier gefundene schnelle Diffusion in GaP aus.

Für die Diffusion von Silber in Galliumphosphid als Ursache der hier gefundenen Relaxationsratenmaxima sprechen die Tracer-Diffusionsmessungen von Chaoui und Tuck /83C1/. Ihre Untersuchungen in GaP, GaAs und InP zeugen von der außergewöhnlich schnellen Silber-Diffusion in diesen Materialien. Aus den Diffusionsprofilen konnten wegen der sehr schnellen Platzwechselvorgänge keine genauen Werte für die Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Es ließen sich aber Werte von etwa $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 900°C abschätzen. Die Extrapolation der Sprungfrequenzen aus den NMR-Messungen auf diese Temperatur und die Umrechnung in Diffusionskoeffizienten mit einer Sprunglänge von 236 pm, dem Abstand zweier benachbarter, gleichwertiger Zwischengitterplätze im GaP liefert einen Wert von $D_{\text{Ag}}(900^\circ \text{C}) = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Chaoui und Tuck nahmen auch Messungen der Silber-Diffusion in Chrom-dotiertem GaP (keine Konzentrationsangabe) vor. In diesem Material sinkt die Ag-Löslichkeit im Zwischengitter auf etwa ein Viertel des Wertes ab, den man im undotierten Halbleiter beobachtet. Vielleicht ist ein solcher Mechanismus durch eingeschleppte Verunreinigung in sehr geringer Konzentration dafür verantwortlich, daß die gemessenen Relaxationsmaxima in später präparierten Proben mit Silber-Zusätzen nicht mehr zu reproduzieren waren.

In GaP wird also ein Relaxationsratenmaximum gefunden, das durch die Diffusion von Fremdteilchen im Gitter erzeugt wird. Es sprechen einige Punkte dafür, daß dafür Platzwechselvorgänge von Silberteilchen im Zwischengitter

verantwortlich sind. Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Messungen in neu hergestellten Proben bleiben allerdings erhebliche Zweifel bestehen. Aus diesem Grund ist es natürlich wenig sinnvoll, die Quadrupolwirksamkeit der diffundierenden Fremdteilchen zu berechnen.

7.3.6. Unterschiedliche Einflüsse interstitiell eingebauter Fremdteilchen auf die Relaxation

In den letzten Abschnitten wurden T_1 -Messungen an dotierten III-V-Halbleitern vorgestellt und diskutiert, in denen die Kernresonanzuntersuchungen Aufschlüsse über die schnelle Diffusion einiger Fremdteilchen erbrachten. Obwohl alle diese Fremdatome (Cu in InP und InAs, Ag und Cd in InAs und Ag (unsicher) in GaP) auf ähnliche Weise im Zwischengitter diffundieren, stellt man fest, daß ihre Wirkung auf die Intensität der Relaxation (Höhe der Maxima) sehr unterschiedlich ist. Um diese Wirksamkeiten besser miteinander vergleichen zu können, wurden die im Experiment gefundenen maximalen Relaxationsraten auf

Halbleiter	Fremdteilchen	$1/T_1$ bei 10 MHz und 100 ppm Zusatz	z_{eff}
InP	Cu	40	0.07
InAs	Ag	61	0.09
InAs	Cu	8400	1
InAs	Cd _i	8400	1
	Cd _i ^{II}	33600	2

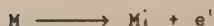
Tabelle 7.1.: Wirksamkeit unterschiedlicher Fremdteilchen (normiert auf eine Konzentration von 100 ppm) auf die Relaxation des ^{115}In in verschiedenen III-V-Halbleitern am Beispiel der maximalen Relaxationsraten bei $\nu_1 = 10$ MHz. z_{eff} : effektive Überschußladung im Bilde des Punktladungsmodells.

Fremdteilchenkonzentrationen von 100 ppm und Messungen bei einer Frequenz von 10 MHz umgerechnet (Tabelle 7.1.). Das war bei dem beobachteten Maximum in GaP (7.3.5.) nicht möglich, weil weder die Art der Verunreinigung noch ihre Konzentration sicher bekannt sind.

Unter denselben Meßbedingungen in derselben Substanz (InAs) differiert die Wirksamkeit der Relaxation durch verschiedene Zwischengitterteilchen (Ag und Cd^{++}) um fast drei Größenordnungen. Die Erklärung für diese unterschiedlich großen Effekte liefert das Punktladungsmodell von Cohen und Reif /57C1/. Es beschreibt die Wirksamkeit interstitiell eingebauter Fremdteilchen in den III-V-Halbleitern auf die Relaxation quantitativ in befriedigender Weise. Dies hat die Diskussion der Ergebnisse am System InAs + Cu (Kap. 7.3.1.) gezeigt, in dem der Ladungszustand des Kupfers als Donor (Cu^+) mit $z_{eff}=1$ aus elektrischen Messungen bekannt war. Setzt man die in Tabelle 7.1. aufgeführten Relaxationsraten in InAs ins Verhältnis, so fallen alle in der Beziehung (3.68) enthaltenen Gitter- und Kerngrößen heraus. Übrig bleibt das quadratische Verhältnis der effektiven Überschußladungen. Auf diese Weise wurden in den vorangegangenen Abschnitten Werte für z_{eff} der unterschiedlichen Fremdteilchen im Zwischengitter berechnet, die noch einmal in Tab. 7.1. zusammengestellt sind.

Die Interpretation der für die Relaxation effektiven Ladungen führt zu dem Schluß, daß es in den III-V-Halbleitern drei mögliche Formen des Einbaus von Fremdteilchen im Zwischengitter gibt. Bisher wurde angenommen, daß

nur ein Mechanismus des Einbaus im Zwischengitter als Donor existiert /64H1, 67F1/:



Wie bereits schon diskutiert wurde, kann der kleine Effekt des Kupfers im InP und des Silbers im InAs entweder durch die Diffusion von elektrisch neutralen Atomen (Wirkung der Gitterverzerrung) oder nur teilweise ionisierter Teilchen erzeugt werden.

Die großen statischen und dynamischen Quadrupoleffekte im Bereich des Cadmium-Hochtemperaturmaximums in InAs (Kap. 7.3.4.) können durch Cadmium als Doppeldonor ($z_{eff} = 2$) verstanden werden:



8. Zusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der Kernspin-Gitter-Relaxationszeit T_1 in Pulverproben der reinen und mit Fremdteilchen dotierten III-V-Halbleiter GaP, GaAs, GaSb sowie InP und InAs zwischen 25 und 1000°C bzw. bis kurz unterhalb des Schmelzpunkts von GaSb und InAs durchgeführt. Untersucht wurde dabei die Relaxation an allen für diese NMR-Experimente zugänglichen Kerne, die über ein elektrisches Quadrupolmoment verfügen (^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{115}In und ^{123}Sb).

Die III-V-Halbleiter stammten aus industrieller Produktion. Mit einem schon zuvor entwickelten Verfahren zur Probenpräparation /84T1/, bei dem das Totvolumen über der Substanz im Meßröhrchen eingeschränkt wird, konnte die thermische Zersetzung dieser Materialien verhindert werden. Sinterprozessen während der temperaturabhängigen Messungen, die zu einer Verstärkung unerwünschter Skin-Effekte vor allem in InAs führen, wurde durch die Herstellung bestimmter Mindestkorngrößen in den Pulverproben begegnet.

Alle untersuchten III-V-Halbleiter wurden mit metallischem Kupfer- und Silber dotiert. In einigen Fällen wurden außerdem Cd, Li, Au und Ni zugesetzt. Zur Homogenisierung der Proben bewährte sich mehrtägiges Tempern bei möglichst hohen Temperaturen der unter diesen Bedingungen gesinterten Materialien, unterbrochen durch eine mechanische Verteilung (Mörsern). Die analytische Kontrolle der Einwaagen an Kupfer, Silber und Cadmium in GaP, InP und

InAs erfolgte durch die Atomabsorptionsanalyse nach Lösung dieser Substanzen in Königswasser.

Die Kernspin-Gitter-Relaxation wird in allen reinen und dotierten Proben durch dynamische Quadrupolwechselwirkungen verursacht. Andere Relaxationsmechanismen sind nicht effektiv. In den reinen Halbleitern hängen die gemessenen Relaxationsraten nicht von der Meßfrequenz ab und sind im untersuchten Temperaturbereich proportional zu T^2 . Dies entspricht den Erwartungen der Theorie von Van Kranendonk /54V1/ und Mieher /62M1/ für die Relaxation durch Gitterschwingungen. Die zuvor /84T1/ und in dieser Arbeit bei hohen Temperaturen ermittelten T_1 -Werte schließen gut an Messungen von Mieher /62M1/ und McNeil /76M1/ an, die unterhalb der Raumtemperatur vorgenommen wurden. Der Vergleich der Meßergebnisse an gleichen Kernen in unterschiedlichen Substanzen legt nahe, daß die für die Relaxation effektiven Schwankungen der elektrischen Feldgradienten überwiegend durch die Schwingungen der Gallium- bzw. Indiumteilchen bewirkt werden.

Die Anwesenheit der oben aufgeführten Fremdteilchen in den III-V-Verbindungen hat unterschiedliche Auswirkungen auf die beobachtete Relaxation:

Im Falle von Gold in GaP, Li, Ag, Ni und In in GaAs sowie Ag in InP und Ni in InAs sind keine Abweichungen von dem Relaxationsverhalten der reinen Proben festzustellen, obwohl es Anhaltspunkte für schnelle, durch T_1 -Messungen nachweisbare Platzwechselvorgänge dieser Teilchen im Zwischengitter der III-V-Halbleiter gibt.

Nach dem Zusatz von Kupfer in GaP, GaAs /84T1/ und GaSb, sowie von Silber in GaSb werden bei hohen Temperaturen Einflüsse dieser Fremdteilchen auf die Relaxationsraten beobachtet. Sie steigen jedoch stetig an und durchlaufen keine Maxima. Über die Platzwechselmechanismen, die diesen zusätzlichen Relaxationsbeiträgen zugrunde liegen, können keine sicheren Aussagen gemacht werden.

Maxima im temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationsraten wurden an ^{69}Ga und ^{71}Ga in GaP mit Silber, an ^{75}As und ^{115}In in InAs mit Kupferzusätzen, sowie an ^{115}In in InP mit Kupfer und InAs mit Silber gefunden. In in Cd-dotiertem InAs wurden zwei Maxima beobachtet. In all diesen Fällen wurden die Relaxationsratenmaxima durch die schnelle Diffusion der zugesetzten Fremdteilchen im Zwischengitter der III-V-Verbindungen erklärt. Mit Hilfe der zugehörigen Spektraldichten nach Torrey konnten die Sprungfrequenzen dieser Teilchen bestimmt werden. Die Tabelle 8.1. gibt die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen in der Form $\log(\nu) = \log(\nu_0) - E_a/kT$ wieder. Da die T_1 -Werte in GaP mit Silber nach erneuter Probenpräparation nicht mehr reproduzierbar waren, können allerdings die dort gemessene Raten nicht mit Sicherheit auf die Diffusion von Silber zurückgeführt werden.

Die Wirksamkeit der im Zwischengitter diffundierenden Fremdteilchen auf die Höhe der Relaxationsraten am Maximum ist unter gleichen Meßbedingungen sehr verschieden. Diese Unterschiede können mit Hilfe des Punktladungsmodells von Cohen und Reif /57C1/ für die Relaxation durch

Substanz	Fremd- teilchen	Temperatur- Bereich/°C	Sprungfrequenzen $\log(\nu_0 / \text{s}^{-1})$	E./eV
GaP	(Ag) ?	100 - 500	10.80	0.34
InP	Cu	500 - 900	10.95	0.71
InAs	Cu	250 - 500	13.25	0.64
	Ag	400 - 760	9.88	0.44
	Cd*	200 - 500	11.25	0.38
	Cd**	350 - 750	12.50	0.72

Tabelle 8.1.: Meßbereich und Temperaturabhängigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Platzwechselvorgänge in III-V-Halbleitern.

dynamische Quadrupolwechselwirkungen erklärt werden. Danach verhalten sich Kupfer in InAs (durch elektrische Messungen belegt) und Cd in InAs im Bereich des Maximums bei tieferen Temperaturen wie einfach positive Punktladungen. Im Gegensatz dazu sind die durch Cu in InP und Ag in InAs erzeugten elektrischen Feldgradienten etwa zwölfmal weniger wirksam. Ob es sich dabei um elektrisch neutrale Atome im Zwischengitter, die nur das Gitter verzerren, oder um teilweise ionisierte Teilchen handelt, kann nicht entschieden werden.

Die elektrischen Feldgradienten, die für die Spin-Gitter-Relaxation verantwortlich sind, bewirken eine Verschiebung der Zeeman-Niveaus der Meßkerne durch statische Quadrupolwechselwirkungen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Effekte einen nur kleinen Einfluß auf die Bestimmung der Sprungfrequenzen mit den üblichen Spektraldich-

ten haben, wenn die Niveau-Verschiebungen noch durch eine Störungsrechnung 2. Ordnung zu beschreiben sind. Ist jedoch die Zeeman-Aufspaltung im Verhältnis zu den statischen Quadrupoleffekten klein, so sind die gemessenen Relaxationsraten am Maximum nicht mehr von der Larmorfrequenz abhängig. Dieser Fall wird im Einflußbereich des Cd^{2+} im InAs beobachtet.

9. Literaturverzeichnis

- /26F1/ J. Frenkel, Z. Phys. 35, 652 (1926).
- /30W1/ C. Wagner, W. Schottky, Z. phys. Chem. B11, 163 (1930).
- /35S1/ W. Schottky, Z. phys. Chem. B29, 335 (1935).
- /45F1/ B. Feld, W. Lamb jr., Phys. Rev. 67, 15 (1945).
- /46B1/ F. Bloch, W. Hanser, M. Packard, Phys. Rev. 70, 474 (1946).
- /48B1/ N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948).
- /48V1/ J. A. Van Vleck, Phys. Rev. 74, 1168 (1948).
- /50P1/ R. V. Pound, Phys. Rev. 79, 685 (1950).
- /50S1/ R. Sternheimer, Phys. Rev. 80, 102 (1950).
- /53T1/ H. C. Torrey, Phys. Rev. 92, 962 (1953).
- /53V1/ G. M. Volkhoff, Canad. J. Phys. 31, 820 (1953).
- /54B1/ N. Bloembergen, Physica 20, 1130 (1954).
- /54T1/ H. C. Torrey, Phys. Rev. 96, 690 (1954).
- /54V1/ J. Van Kranendonk, Physica 20, 781 (1954).
- /55S1/ R. G. Shulman, J. M. Mays, D. W. McCall, Phys. Rev. 100, 692 (1955).
- /57B1/ J. van den Boomgard, K. Schol, Philips Res. Rep. 12, 127 (1957).
- /57C1/ M. H. Cohen, F. Reif, Solid State Phys. 5, 322 (1957).
- /57E1/ F. H. Eisen, C. E. Birchenall, Acta Metallurg. 5, 265 (1957).
- /57L1/ A. Lösche, Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1957).

- /57S1/ R. G. Shulman, B. J. Wyluda, P. W. Anderson, Phys. Rev. 107, 953 (1957).
- /58G1/ G. Gieseke, H. Pfister, Acta Cryst. 11, 369 (1958).
- /58S1/ R. G. Shulman, B. J. Wyluda, H. J. Hrostowski, Phys. Rev. 109, 808 (1958).
- /59H1/ L. C. Hebel, C. P. Slichter, Phys. Rev. 113, 1504 (1959).
- /60M1/ R. L. Mieher, Phys. Rev. Letters 4, 57 (1960).
- /61G1/ B. Goldstein, Phys. Rev. 121, 1305 (1961).
- /61W1/ J. Weber, J. Phys. Chem. Solids 21, 210 (1961).
- /61R1/ T. J. Rowland in: Progress in Material Science, Vol. 9, N°. 1, Ed. B. Chalmers, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris (1961).
- /62F1/ C. S. Fuller, K. B. Wolfstirn, J. Appl. Phys. 33, 2507 (1962).
- /62M1/ R. L. Mieher, Phys. Rev. 125, 1537 (1962).
- /62R1/ V. Rybka, N. Yoseli, J. Phys. Soc. Jpn. 17, 1812 (1962).
- /62S1/ Sargent (Ed.), Table of Periodic Properties of the Elements, Sargent & Co., Chicago (1962).
- /63R1/ H. A. Resing, H. C. Torrey, Phys. Rev. 131, 1102 (1963).
- /63W1/ Al. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 301 (1963).
- /64B1/ B. I. Boltaks, F. S. Shishiyanu, Sov. Phys.: Solid State 6, 600 (1964).
- /64C1/ P. A. Casabella, J. chem. Phys. 40, 149 (1964).
- /64H1/ R. N. Hall, J. H. Racette, J. Appl. Phys. 35, 379, (1964).
- /64K1/ D. L. Kendall, Appl. Phys. Lett. 4, 67 (1964).

- /64M1/ O. Madelung in: Festkörperprobleme, Ed. F. Sauter
Bd. 3, S. 55ff., Vieweg-Verlag, Braunschweig (1964).
- /66E1/ I. Ebert, G. Seifert, Kernresonanz im Festkörper
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1966).
- /66P1/ U. Piesbergen in: Semiconductors and Semimetals,
Vol. 2., Ed. R.K. Willardson, A.C. Beer, Academic
Press, New York (1966).
- /67F1/ C.S. Fuller, K.B. Wolfstirn, J. Electrochem.
Soc. 114, 856 (1967).
- /67A1/ K.A. Arseni, B.I. Boltaks, V.L. Gordin, Y.A. Ugai
Inorg. Mater. (engl. Übersetzung) 3, 1465
(1967).
- /67A2/ K.A. Arseni, B.I. Boltaks, S.I. Rembeza, Sov.
Phys. Solid State 8, 2248 (1967).
- /67B1/ B.I. Boltaks, S.I. Rembeza, B.L. Sharma, Sov.
Phys. Semicond. 1, 196 (1967).
- /67B2/ B.I. Boltaks, T.D. Dzhabarov, phys. stat. sol.
19, 705 (1967).
- /67P1/ L. Petrakis, Chem. Ed. 44, 432 (1967).
- /68B1/ B.I. Boltaks, S.I. Rembeza, M.K. Bakhadyrkhanov,
Sov. Phys. Solid State 10, 432 (1968).
- /68K1/ D.L. Kendall in: Semiconductors and Semimetals,
Vol. 4, Ed. R.K. Willardson, A.C. Beer, Academic
Press, New York (1968).
- /68S1/ N.N. Sirota in: Semiconductors and Semimetals,
Vol. 4, Ed. R.K. Willardson, A.C. Beer, Academic
Press, New York (1968).
- /69A1/ K.A. Arseni, Sov. Phys. Solid State 10, 2864
(1969).
- /69B1/ P.R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis
for the Physical Sciences, McGraw, New York (1969).

- /69K1/ H. Kato, M. Yokozawa, R. Kohara, Y. Okabayashi,
S. Takayanaki, Solid State Electronics, 12, 137
(1969).
- /70H1/ P.S. Hubbard, J. Chem. Phys. 53, 985 (1970).
- /71K1/ O. Kanert, M. Mehring, NMR-Grundlagen und Fort-
schrittsberichte, Bd.3, Ed. P. Diehl, E. Fluck,
R. Kosfeld, Springer-Verlag, Heidelberg (1971).
- /73A1/ A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism,
Clarendon press, Oxford (1973).
- /75B1/ K.D. Becker, H. Hamann, N. Kozubek, H. Richt-
ering, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 1124
(1975).
- /75C1/ H.C. Casey, G.L. Pearson in: Point Defects in
Solids, Vol. 2, Ed. J.H. Crawford, L.M. Slifkin,
Plenum Press, New York (1975).
- /75S1/ R.K. Sundfors, R.K. Tsui, C. Schwab, Phys. Rev.
B13, 4504 (1975).
- /76M1/ J.A. McNeil, W.G. Clark, Phys. Rev. B13, 4705
(1976).
- /76M2/ J.A. McNeil, Phys. Rev. B13, 4714 (1976).
- /76S1/ R.D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976).
- /77H1/ S.M. Hu, J. Vac. Sci. Technol. 14, 17 (1977).
- /77O1/ Y.S. Oei, Dissertation, Bochum (1977).
- /78A1/ D.G. Andrianov, Y.B. Muravlev, V.L. Fistul, A.F.
Shevakín, Soviet Phys.-Semicond. 12, 895 (1978).
- /78B1/ K.D. Becker, Habilitationsschrift, Bochum (1978).
- /78L1/ C. Lederer, W.S. Shirley, Tables of Isotops,
7th Ed., John Wiley, New York (1978).
- /78S1/ C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance,
Springer-Verlag, Berlin (1978).

- /78S2/ M. Schneider, E. Nebauer, phys. stat. sol. (a) 46, K71 (1978).
- /78W1/ R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed., CRC-Press, Florida (1978).
- /79S1/ H. Selbach, O. Kanert, D. Wolf, Phys. Rev. B19, 4435 (1979).
- /79W1/ D. Wolf, Spin Temperature and Nucleat Spin Relaxation in Matter, Clarendon, Oxford (1979).
- /80M1/ M. Mousa, Dissertation, Bochum (1980).
- /80S1/ P. C. Schmidt, K. D. Sen, T. P. Das, A. L. Weiss, Phys. Rev. B22, 4167 (1980).
- /81G1/ U. Gösele, F. Morehead, W. Frank, H. Strunk in: Semiconductor Silicon 1981, eds. H. R. Ruff, R. J. Kriegler, Y. Takeishi, The Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey (1981).
- /82B1/ K. D. Becker, Z. Naturforsch. 37a, 697 (1982).
- /82B2/ K. Budde, Dissertation, Bochum (1982).
- /82G1/ U. Gösele, W. Frank, A. Seeger, Solid State Commun. 45, 31 (1982).
- /82K1/ O. Kanert, Physics Reports 91, 183 (1982).
- /82L1/ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 17c, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- /82P1/ E. Panzram, Diplomarbeit, Bochum (1982).
- /82R1/ D. Rosenberger (Ed.), Optische Informationsübertragung mit Lichtwellenleitern, VDE-Verlag, Berlin (1982).
- /82S1/ H. P. Schäffgen, Dissertation, Bochum (1982).
- /83B1/ Brion, priv. Mitteilung, Göttingen (1983).
- /83C1/ R. Chaoui, B. Tuck, phys. stat. sol. (a) 77, K189 (1983).

- /83C2/ R. Chaoui, B. Tuck, J. Phys. D: Appl. Phys. 16,
1721 (1983).
- /83K1/ Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik,
Oldenbourg, München, Wien (1983).
- /83S1/ A. Sackmann, Diplomarbeit, Bochum (1983).
- /83S2/ N.A. Stolwijk, B. Schuster, J. Hölzer, H.
Mehrer, W. Frank, Physica 116B, 335 (1983).
- /83V1/ M. Voss, W. Weiss, R. Winkler, Physica B+C 123,
121 (1983).
- /84B1/ K.D. Becker, phys. stat. sol. (b) 121, 91
(1984).
- /84B2/ P. Borgelt, Diplomarbeit, Bochum (1984).
- /84F1/ W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer, A. Seeger in:
Diffusion in Crystalline Solids, Academic Press,
New York, p. 63 (1984).
- /84L1/ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen,
Bd. 17d, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- /84T1/ B. Tasche, Diplomarbeit, Bochum (1984).
- /84T2/ B. Tuck, R. Chaoui, J. Phys. D: Appl. Phys. 17,
379 (1984).
- /84U1/ M. Upschule, Diplomarbeit, Bochum (1984).
- /85B1/ H. Bierman, Electronics 58 (Dec. 2), 39 (1985).
- /85H1/ K. Heime, DPG-Schule für Physik 1985, 'Physik in
der Mikroelektronik', Bad Honnef (1985).
- /85H2/ K.P. Henke, Dissertation, Bochum (1985).
- /85M1/ H. Mader, DPG-Schule für Physik 1985, 'Physik in
der Mikroelektronik, Bad Honnef (1985).
- /86B1/ P. Borgelt, unveröffentlichte Ergebnisse, Bochum
(1986).
- /86C1/ W.E. Carlos, S.G. Bishop, D.J. Treacy, Appl.
Phys. Lett. 49, 529 (1986).

- /86F1/ Fleischmann, telefonische Auskunft, Burghausen
(1986).
- /86S1/ J. Schneider, persönliche Mitteilung, Freiburg
(1986).
- /86T1/ B. Tasche, H. Richterling, phys. stat. sol. (a)
95, 565 (1986).
- /87W1/ B. Weß, Dissertation, Bochum (1987).

10. Anhang

Liste der verwendete Symbole

Hier folgt eine Aufstellung der in dieser Arbeit häufiger verwendeten Symbole. Seltener benutzte, im Text erläuterte Zeichen wurden nicht aufgenommen.

- B** Induktionsflußdichte. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieser Begriff synonym zu dem Ausdruck Magnetfeld benutzt. Wegen der Proportionalität zur magnetischen Feldstärke H ($B = \mu \cdot H$) führt dies nicht zu falschen Aussagen, wenn die Einheiten von B und H beachtet werden.
- ϵ** Influenzkonstante: $\epsilon = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$
- ϵ** Dielektrizitätszahl
- γ** magnetogyrisches Verhältnis
- γ_s** Sternheimer-Faktor
- $\hbar$** $h/2\pi$; h = Planck'sches Wirkungsquantum = $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
- $\hat{H}$** Hamilton-Operator
- $\hat{I}$** Spinoperator
- I** Kernspin
- m** magnetische Quantenzahl
- M** Magnetisierung
- ν_i** Sprungfrequenz der Gitterdefekte
- ω_L** = $\omega_L/2\pi$; ω_L : Larmorfrequenz
- ν_q** Quadrupolkopplungskonstante
- Q** Quadrupolmoment
- Q_i** Quadrupoloperator
- V_{zz}** Elektrischer Feldgradient in z-Richtung
- V_i** Feldgradientenoperator

L e b e n s l a u f

- 26.06.1959 Boris Tasche, geboren in Hagen (Westf.) als Sohn des Sonderschullehrers Friedhelm Tasche und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Kurzok
- April 1966 Einschulung in die Robert-Bonnermann-Schule (Grundschule) in Herdecke (Ruhr)
- August 1969 Wechsel zum Friedrich-Harkort-Gymnasium in Herdecke
- Juni 1978 Abitur
- November 1978 Aufnahme des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
- April 1981 Vordiplom
- September 1984 Hauptdiplom am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I bei Prof. Dr. H. Richtering mit einer Arbeit über Kernresonanzuntersuchungen in III-V-Halbleitern
- anschließend Doktorarbeit
- seit 1.10.1984 wissenschaftlicher Mitarbeiter

